



**Du couplage des techniques d'analyse par faisceaux  
d'ions et des méthodes de caractérisation  
physico-chimique à l'étude des effets d'irradiation sur le  
comportement des matériaux**

N. Millard-Pinard

► **To cite this version:**

N. Millard-Pinard. Du couplage des techniques d'analyse par faisceaux d'ions et des méthodes de caractérisation physico-chimique à l'étude des effets d'irradiation sur le comportement des matériaux. Physique [physics]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2003. tel-00007297

**HAL Id: tel-00007297**

**<https://theses.hal.science/tel-00007297>**

Submitted on 4 Nov 2004

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 46 – 2003

N° attribué par la bibliothèque : LYCEN T 2003-45

Université Claude Bernard – Lyon 1  
Institut de Physique Nucléaire de Lyon

**Habilitation à Diriger des Recherches**

présentée et soutenue publiquement le 1<sup>er</sup> décembre 2003 par

**Nathalie Millard-Pinard**

*Maître de Conférences*

*sur le thème*

**Du couplage des techniques d'analyse par faisceaux d'ions  
et des méthodes de caractérisation physico-chimique  
à l'étude des effets d'irradiation sur  
le comportement des matériaux**

Devant la commission d'examen formée de :

Didier Bernache-Assollant  
François Brut  
Noëlle Chevarier  
René Faure  
Charles Madic  
Michel Vrinat

Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Président  
Rapporteur  
Rapporteur

A mon Père, à ma Mère.

## Remerciements

Ce manuscrit témoigne de mes activités de recherche sans refléter l'enrichissement humain dont j'ai bénéficié durant ces dernières années.

J'exprime ma profonde gratitude à Messieurs les Professeurs Didier Bernache-Assolant, Charles Madic et Michel Vrinat pour avoir bien voulu rapporter sur mon manuscrit et pour leur présence dans le jury.

Pour avoir gentiment accepté de faire partie du jury et de juger ce travail, je remercie vivement Messieurs les Professeurs François Brut et René Faure.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Madame le Professeur Noëlle Chevarier pour m'avoir guidée au cours de mes premiers pas comme enseignant-chercheur. Merci pour ces nombreuses heures d'échanges enrichissants que nous avons partagées.

Je remercie également Alain Chevarier, Nathalie Moncoffre et Jean-Claude Duclos pour les discussions fructueuses que nous avons tenues et pour leurs conseils pertinents.

Mes remerciements s'adressent également aux « petits nouveaux » qui viennent de rejoindre notre groupe : Stéphane Gavarini, Nelly Toulhoat et Angella Perrat-Mabilhon.

Je garderai de très bons souvenirs des relations amicales entretenues avec les étudiants qui pendant quelques mois ont participé activement à la vie de notre groupe : Clotilde (pour la plus ancienne) à Sandrine, Caroline, Nicolas...

Merci également aux membres du Service des Matériaux Avancés avec lesquels j'ai partagé (et je partage encore) de nombreux moments de convivialité.

Je tiens également à remercier mes compagnons de course à pied qui m'ont entraînée (sans trop de difficulté, il faut l'avouer !) dans leur « folie douce » : Dany, Thierry, Gérard... sans qui je n'aurais sûrement jamais découvert la satisfaction d'avoir dépassé les limites que je croyais inaccessibles !

Merci aussi à tous ceux et celles qui par leur soutien et leur aide ont contribué à entretenir les relations humaines et chaleureuses.

Merci à mes Parents ainsi qu'à Pierrette et Pierre pour leur soutien et leur réconfort permanents.

Je ne saurais conclure sans remercier Laurent pour avoir laissé passer l'orage lorsque le stress du travail prenait le pas sur la vie familiale. Merci à Marion, Margot et Julien pour avoir essayé de ne pas faire de bruit lorsque Maman travaille...

*« Je voudrais être grande pour pouvoir travailler le soir à mon ordinateur au lieu d'être obligée de me coucher. »  
Marion (8 ans).*

## Résumé

La thématique générale de mes recherches est le suivi et l'interprétation de l'évolution des surfaces de matériaux soumis à différents traitements.

Lors de mon travail de thèse et pendant mes recherches post - doctorales, le domaine visé était la tribologie.

Depuis mon intégration au groupe « Aval du Cycle Electronucléaire » de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon, mes activités de recherche s'inscrivent dans le cadre du programme CNRS " PACE " (Programme sur l'Aval du Cycle Electronucléaire) et au sein du réseau ACTINET. Elles sont coordonnées par les GDR PARIS (Physico-chimie des actinides et autres radioéléments en solution et aux interfaces) et NOMADE (NOuveau MAtériaux pour les DEchets) avec pour organismes partenaires l'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets RADIOactifs), EDF et l'IRSN (Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire). Mes travaux se sont tout d'abord focalisés sur l'étude de la migration des produits de fission et actinides dans des matériaux barrières envisagés pour assurer la pérennité des sites de stockage géologiques.

La poursuite des recherches que j'ai menées jusqu'alors a nécessité le couplage des méthodes d'analyse par faisceaux d'ions et des techniques de caractérisation physico-chimique.

Depuis quelques mois, mon intérêt se porte sur la compréhension des effets radiolytiques vis-à-vis du comportement des matériaux. Cette nouvelle orientation nous conduit à étendre le rôle des faisceaux d'ions à un moyen d'irradiation. Ces expériences d'irradiation sont mises en œuvre au sein de trois projets majeurs.

L'étude du phénomène d'inhibition par le sulfure de cobalt de la production de gaz de radiolyse lors de l'irradiation de molécules organiques modèles. Il s'agit d'une collaboration avec l'IRSN, l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. Une thèse, co - dirigée par M. Pijolat de l'ENSMSE et moi même débutera en octobre 2003 sur ce sujet.

Les effets de la radiolyse de l'eau sur la corrosion du fer, dans le cas spécifique des surconteneurs de déchets vitrifiés voués au stockage géologique profond. Cette recherche est effectuée dans le cadre d'une thèse financée par l'ANDRA et que je co-encadre avec Nathalie Moncoffre.

L'étude de la lixiviation de la zirconolite sous irradiation. Soutenue financièrement par le groupement de recherche NOMADE, cette collaboration est en train de se mettre en place autour de l'UMR Sciences Analytiques (UCBL), le Service Central d'Analyse du CNRS (Solaize) et le C.E.A. (Valhro).

## Abstract

The general purpose of my research work is to follow and to interpret the surface evolution of materials, which have received several treatments.

During my PhD and my post-doc work, my field of research was tribology.

Since I arrived in the « Aval du Cycle Electronucléaire » group of the Institut de Physique Nucléaire de Lyon, my research activities are in line with the CNRS program « PACE » (Programme sur l'Aval du Cycle Electronucléaire) within the ACTINET network. They are coordinated by the PARIS (Physico-chimie des actinides et autres radioéléments en solution et aux interfaces) and NOMADE (NOuveauX MATériaux pour les DEchets) GDR with ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets RADioactifs), EDF and IRSN (Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire) as partner organisations. My work focused on the study of fission products and actinides migration in barrier materials, which may be capable of assuring the long term safety of deep geological repositories. Until now, it was necessary to use the coupling of ion beam analysis techniques and physico – chemical characterization techniques.

During the last few months, I have become interested in understanding radiolytic effects. This new orientation has led us to use ion beams as an irradiating tool. These irradiation experiments are pursued in three major projects.

The study of cobalt sulfide inhibition effects of radiolysis gas production during the irradiation of model organic molecules. This is a collaboration with the IRSN, the Institut de Recherche sur la Catalyse and the Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. A PhD, co-directed by M. Pijolat from ENSMSE and myself, concerning this study will start in October 2003.

Water radiolysis effects on iron corrosion are also studied in the particular case of vitrified nuclear waste containers, which will be stored in deep geological repositories. One ANDRA financed PhD, co-directed by Nathalie Moncoffre and myself, is dedicated to this study.

The study of zirconolite lixiviation under irradiation, which has received the NOMADE GDR financial help, is a collaboration with the Sciences Analytiques UMR (UCBL), the Service Centrale du CNRS (Solaize) and the C.E.A. (Valhro).

# SOMMAIRE

<b>Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>Première Partie : Couplage des techniques d'analyse par faisceaux d'ions et des méthodes de caractérisation physico-chimique.....</b>	<b>3</b>
<b>1- Physique des faisceaux d'ions.....</b>	<b>4</b>
<b>1.1- Implantation ionique .....</b>	<b>4</b>
Processus physique	
Applications industrielles	
Outil analytique	
<b>1.2- Méthodes d'analyse par faisceaux d'ions.....</b>	<b>8</b>
<b>2- Etude de surfaces par le couplage des techniques d'analyse par faisceaux d'ions et des méthodes de caractérisation physico-chimique. Application à la tribologie.....</b>	<b>11</b>
<b>2.1- Caractérisation physico-chimique du fer implanté en azote....</b>	<b>11</b>
Contrôle des conditions d'implantation et étude du phénomène de contamination	
Evolution de la composition chimique de la couche implantée en fonction de la densité de courant	
a) Profilométrie de l'azote 15 par réaction nucléaire résonante	
b) Analyse par spectroscopie Mössbauer à électrons de conversion	
c) Conclusion	
<b>2.2- Etude des modifications physico-chimiques de dépôts en couches minces soumis à une sollicitation en frottement.....</b>	<b>18</b>
Elaboration des couches minces	
Caractérisation physico-chimique et structurale des dépôts	
a) Composition chimique et stœchiométrie	
b) Microstructure et morphologie du film	
Réalisation des tests tribologiques	
a) Analyses <i>in situ</i> par tribométrie sous ultravide	
b) Analyses <i>in vivo</i> par tribométrie RAMAN	

## **Deuxième partie : Etude de la migration thermique des produits de fission molybdène et technétium dans les apatites.....30**

<b>1-</b>	<b>Contexte de l'étude.....</b>	<b>31</b>
<b>1.1-</b>	<b>Les différents types de déchets radioactifs.....</b>	<b>31</b>
	Les déchets de <b>très faible activité</b> (TFA)	
	Les déchets de <b>faible activité</b> (catégorie A)	
	Les déchets de <b>moyenne activité</b> (catégorie B)	
	Les déchets de <b>haute activité</b> (catégorie C)	
<b>1.2-</b>	<b>La « loi Bataille ».....</b>	<b>32</b>
<b>1.3-</b>	<b>Le stockage géologique.....</b>	<b>32</b>
<b>1.4-</b>	<b>Les apatites – matériau de stockage.....</b>	<b>33</b>
<b>1.5-</b>	<b>Le produit de fission <math>^{99}\text{Tc}</math>.....</b>	<b>34</b>
<b>2-</b>	<b>Démarche expérimentale.....</b>	<b>35</b>
<b>2.1-</b>	<b>Préparation de la matrice apatitique.....</b>	<b>35</b>
<b>2.2-</b>	<b>Introduction d'isotopes stables ou radioactifs par implantation ionique.....</b>	<b>36</b>
	Implantation ionique d'éléments stables	
	Implantation ionique de la filiation $^{99}\text{Mo}$ - $^{99}\text{Tc}$	
<b>2.3-</b>	<b>Traitement thermique.....</b>	<b>38</b>
<b>2.4-</b>	<b>Modélisation du processus de migration.....</b>	<b>38</b>
<b>3-</b>	<b>Modélisation de l'évolution des profils de distribution.....</b>	<b>39</b>
<b>3.1-</b>	<b>Formalisme.....</b>	<b>39</b>
<b>3.2-</b>	<b>Extraction des coefficients de diffusion.....</b>	<b>41</b>
<b>4-</b>	<b>Indépendance de la teneur en molybdène vis-à-vis du mécanisme de diffusion dans un monocristal de fluoroapatite.....</b>	<b>44</b>
<b>4.1-</b>	<b>Comportement du molybdène stable présent à une teneur pondérale.....</b>	<b>44</b>
<b>4.2-</b>	<b>Comportement du molybdène radioactif présent à l'état de trace.....</b>	<b>47</b>
<b>4.3-</b>	<b>Comportement du technétium 99.....</b>	<b>49</b>



**5- Réactions aux interfaces solide/air – Cas de l'hydroxyapatite polycristalline.....50**

**5.1- Evolution des profils de distribution du molybdène implanté.50**

Comportement du molybdène lors de recuits sous air  
Influence de la pression partielle d'oxygène sur le comportement du molybdène

**5.2- Caractérisation chimique du molybdène implanté.....53**

Analyses XPS

a) La technique

b) Les résultats expérimentaux

Analyses XANES

a) XANES au seuil K du molybdène

b) Analyse XANES aux seuils L<sub>2,3</sub> du molybdène

**5.3- Bilan sur le molybdène stable dans l'hydroxyapatite pastillée.59**

**6- Influence de la porosité.....61**

**6.1- Hydroxyapatite frittée.....61**

**6.2- Interprétation.....63**

**7- Synthèse.....65**

**Troisième partie : Etude des effets de la radiolyse sur le comportement des matériaux.....67**

**1- Etude du phénomène d'inhibition par le sulfure de cobalt de la production de gaz de radiolyse lors de l'irradiation de molécules organiques modèles.....68**

**1.1- Situation du sujet.....68**

**1.2- Les enrobés bitumeux.....69**

**1.3- La matrice bitume.....70**

**1.4- Radiolyse des composés organiques.....71**

**1.5- La méthodologie.....72**

Plan d'expériences

Choix du catalyseur

Choix des molécules modèles

**1.6- Moyens et conditions d'irradiation.....75**

Voie de faisceau extrait et cellule d'irradiation

Paramètres d'irradiation

**1.7- Dose absorbée et rendement radiolytique de l'hydrogène.....77**

	Dose absorbée	
	Rendement radiolytique de l'hydrogène	
<b>1.8-</b>	<b>Résultats expérimentaux et interprétation.....</b>	<b>79</b>
	Influence de la durée d'irradiation	
	Influence de l'intensité du faisceau	
	Influence de la pression à l'intérieur de la cellule	
<b>1.9-</b>	<b>Conclusions et perspectives.....</b>	<b>88</b>
<b>2-</b>	<b>Effets de la radiolyse de l'eau sur la corrosion du fer. Application aux surconteneurs de déchets vitrifiés dans un stockage géologique profond..</b>	<b>89</b>
<b>2.1-</b>	<b>Contexte – Objectifs.....</b>	<b>89</b>
<b>2.2-</b>	<b>Méthodologie.....</b>	<b>89</b>
	Irradiations par faisceaux de protons	
	Etude des modifications de la surface du fer	
	a) Analyse par faisceaux d'ions	
	b) Utilisation de marqueurs de la surface du fer	
	c) Caractérisations physico-chimiques et structurales de surface	
	Mise en évidence des mécanismes de corrosion	
<b>3-</b>	<b>Etude de la lixiviation de la zirconolite sous irradiation.....</b>	<b>93</b>
<b>3.1-</b>	<b>Thématique.....</b>	<b>93</b>
<b>3.2-</b>	<b>Démarche expérimentale.....</b>	<b>94</b>
	Synthèse des céramiques	
	Irradiations	
	Analyses physico-chimiques du solide et de la solution	
	<b>Conclusion.....</b>	<b>97</b>
	<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>100</b>
	<b>Mes publications parues dans des revues internationales avec comité de lecture.....</b>	<b>106</b>

## Introduction

Les études que j'ai entreprises à ce jour concernent l'évolution des surfaces de matériaux soumis à différents traitements. Les méthodes d'analyse par faisceaux d'ions constituent les outils de base que j'ai utilisés. Cependant la complexité des phénomènes étudiés nécessite de coupler ces analyses élémentaires avec des techniques permettant d'accéder à l'évolution de l'état chimique des constituants des matériaux étudiés.

Lors de mon travail de thèse à l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon et pendant les recherches post - doctorales que j'ai effectuées à l'Ecole Centrale de Lyon, le domaine d'application visé était la tribologie.

Depuis mon intégration dans le groupe "Aval du Cycle Electronucléaire" de l'IPNL, l'objectif de mon travail de recherche est l'étude de la migration de produits de fission dans des matériaux de stockage soumis aux effets thermiques, aux dégâts d'irradiation, et à la corrosion de surface à l'interface avec le milieu environnant (air, eau). La compréhension des effets radiolytiques sur le comportement des matériaux donne aujourd'hui, une nouvelle orientation à ma thématique de recherche.

Ce mémoire comprend trois parties :

Dans une première partie, je rappellerai les notions de base de l'utilisation des faisceaux d'ions et je donnerai deux exemples afin d'illustrer l'intérêt du couplage des techniques d'analyse par faisceaux d'ions et des méthodes de caractérisation physico-chimique.

Un des exemples est extrait de mon travail de thèse. Il illustre la complémentarité entre l'analyse par spectroscopie Mössbauer et la profilométrie élémentaire obtenue par spectroscopie de rétrodiffusion élastique d'ions hélium en vue de la caractérisation du fer ayant subi un traitement de surface.

Le deuxième est extrait de mon travail post doctoral. Il s'agit du couplage entre l'analyse in situ par tribométrie et l'analyse par faisceaux d'ions. L'objectif est l'étude des modifications physico-chimiques de dépôts en couches minces soumis à une sollicitation en frottement.

La deuxième partie de ce mémoire sera consacrée à l'étude de la migration thermique des produits de fission molybdène et technétium dans les apatites. Cette recherche a fait l'objet de la thèse de Clotilde Gaillard (soutenue en novembre 2000) que j'ai co-dirigée avec Noëlle Chevarier (Professeur). Après avoir présenté le contexte de cette étude ainsi que notre démarche expérimentale, nous étudierons l'influence de la teneur du molybdène sur son mécanisme de diffusion dans un monocristal de fluoroapatite. Nous nous intéresserons également aux réactions aux interfaces solide/air dans le cas d'hydroxyapatite polycristalline. L'influence de la porosité de la matrice hôte sur la migration du molybdène sera développée.

La troisième partie sera consacrée aux travaux en cours et à mes projets de recherche qui sont centrés sur l'étude des effets radiolytiques sur le comportement des matériaux.

Une collaboration portant sur l'étude du phénomène d'inhibition par le sulfure de cobalt de la production de gaz de radiolyse lors de l'irradiation de molécules organiques modèles, nous réunie avec l'Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire, l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. Ce contrat débuté en

juin 2002 et dont je suis la responsable, s'ouvre aujourd'hui sur une thèse co-dirigée entre l'ENSMSE et l'IPNL. Après avoir situé le sujet et rappelé quelques principes concernant la radiolyse des composés organiques, je présenterai les moyens et conditions d'irradiation. J'exposerai les premiers résultats expérimentaux et conclurai par les objectifs de la thèse qui débutera le 1<sup>er</sup> octobre 2003.

Une deuxième thématique aborde les effets de la radiolyse de l'eau sur la corrosion du fer, dans le cas spécifique des surconteneurs de déchets vitrifiés voués au stockage géologique profond. Cette recherche est effectuée dans le cadre d'une thèse ANDRA que je co-dirige avec Nathalie Moncoffre. J'exposerai les objectifs de la thèse ainsi que la méthodologie que nous avons choisie d'appliquer. Pour conclure, je présenterai les travaux dans lesquels je compte plus fortement m'impliquer.

Un troisième volet est consacré au projet soutenu financièrement par le GDR NOMADE et qui s'inscrit dans la dynamique mise en place par la création de l'Institut des Sciences Analytiques à Lyon. Ce projet dont Nelly Toulhoat (mise à disposition par le C.E.A.) est le porteur, s'organise au sein d'une collaboration entre l'UMR Sciences Analytiques (UCBL), le Service Central d'Analyse du CNRS (Solaize), le C.E.A. (Valrho) et notre groupe. Son but est l'étude de la lixiviation de la zirconolite sous irradiation. Après une présentation brève de la thématique, j'exposerai la démarche expérimentale que nous comptons suivre.

# **1<sup>ère</sup> Partie**

## **Couplage des techniques d'analyse par faisceaux d'ions et des méthodes de caractérisation physico-chimique**

# 1- Physique des faisceaux d'ions

L'exploitation de la physique des faisceaux d'ions a conduit au développement de différentes techniques dont l'implantation ionique (Chapitre 1.1) et les méthodes d'analyse par faisceaux d'ions (Chapitre 1.2).

## 1.1- Implantation ionique

L'implantation ionique est une technique qui permet d'introduire n'importe quel élément du tableau périodique dans n'importe quel type de substrat. Aujourd'hui, cette technique a atteint un stade de développement important. Une littérature abondante ainsi que de nombreuses conférences internationales (citons, à titre non exhaustif : Ion Beam Modification of Materials, Surface Modification of Metals by Ions Beams and Application of Accelerators in Research and Industry) témoignent de l'activité des recherches.

### Processus physique

En ce qui concerne les différents phénomènes qui interviennent au cours du processus d'implantation, il est judicieux de distinguer deux étapes qui se déroulent successivement dans le temps pour un ion donné.

La première étape englobe des **phénomènes purement physiques**. Elle est illustrée très schématiquement sur la figure 1.

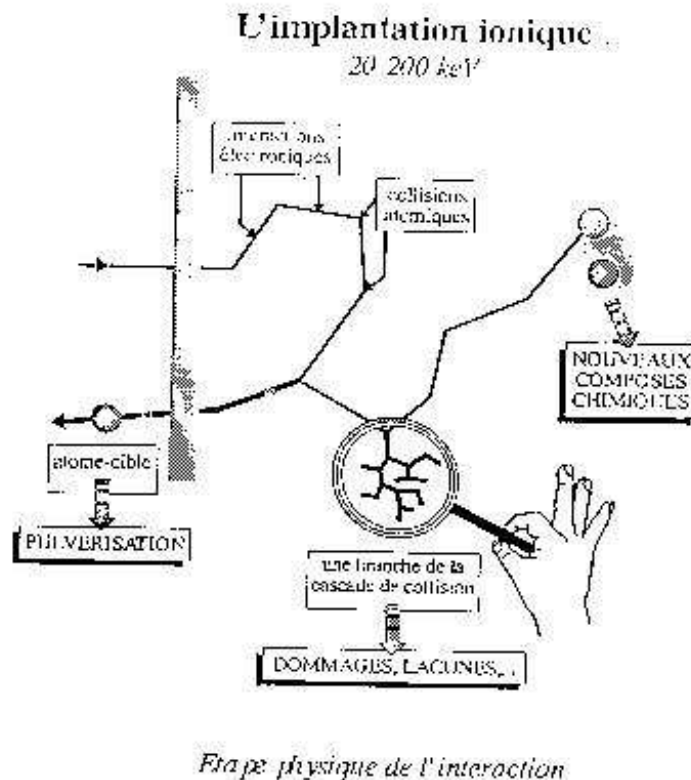


Figure 1 : Représentation schématique de l'interaction ion-solide au cours de l'implantation.

Lorsqu'un ion pénètre dans la matière, il subit des interactions avec les électrons et les noyaux du milieu qu'il traverse. Les collisions atomiques qu'il initie dans le matériau créent des cascades de collisions à l'origine d'un grand nombre de défauts. Produites dans une région très proche de la surface, elles contribuent à l'érosion des couches superficielles. Par contre, formées au sein du matériau, elles peuvent conduire au mixage des espèces atomiques. Ces cascades sont bien formalisées, d'une part théoriquement (théorie de Lindhart-Scharff-Schiott [1]) et d'autre part, par des simulations numériques qui utilisent des programmes de calculs. Parmi de nombreux codes de calcul [2], la méthodologie SRIM (Stopping power and Range of Ions in Matter) est l'une des plus performantes, rapide et facile à construire. Ce programme de calcul, de type Monte-Carlo, développé par Biersack [3] et basé sur l'approximation des collisions binaires permet de tracer les distributions des ions implantés et des dommages créés (Figure 2) ainsi que de calculer les rendements de pulvérisation. Dans cette étape physique n'interviennent que des paramètres parfaitement contrôlables tels que la nature et l'énergie de l'ion incident ou la nature des atomes de la cible.

Dans le domaine d'énergie concerné par l'implantation (de la dizaine de keV au MeV), la perte d'énergie se fait dans la plupart des cas, principalement par interactions élastiques entre les ions incidents et les atomes du matériau.

La deuxième étape est la réponse du solide aux sollicitations de la première. Elle est directement liée à un certain nombre de facteurs extérieurs (température du matériau, fluence, densité de courant, composition du vide résiduel...). Elle peut donc entraîner la formation de nouvelles phases, la création de structures métastables voire amorphes, de contraintes, de diffusions assistées par défauts, ... C'est une **étape physico-chimique**. Cette seconde étape est mineure lorsque la fluence implantée est inférieure à environ  $10^{16}$  at cm<sup>-2</sup>. Contrairement à la première étape, ce phénomène de relaxation du solide est difficilement prévisible théoriquement. Par contre, la caractérisation physico-chimique et structurale permet de mesurer cet effet.

L'implantation ionique est un outil performant des laboratoires de recherche mais également un procédé industriel établi.

### **Applications industrielles**

Une des applications industrielles concerne le domaine des **traitements de surface**. Les fluences implantées sont élevées et supérieures à  $10^{16}$  at cm<sup>-2</sup>.

L'implantation ionique permet de modifier, de manière sélective, les propriétés de la surface d'un matériau sans affecter les propriétés de la matrice.

Une surface peut se définir comme la partie extérieure d'un solide ; c'est d'ailleurs la terminologie employée par le chimiste, le métallurgiste et le physicien. Toutefois, un solide étant toujours placé au contact d'un autre milieu, cette surface doit être considérée comme une interface : c'est-à-dire, interface solide-gaz, interface solide-liquide ou encore interface solide-solide.

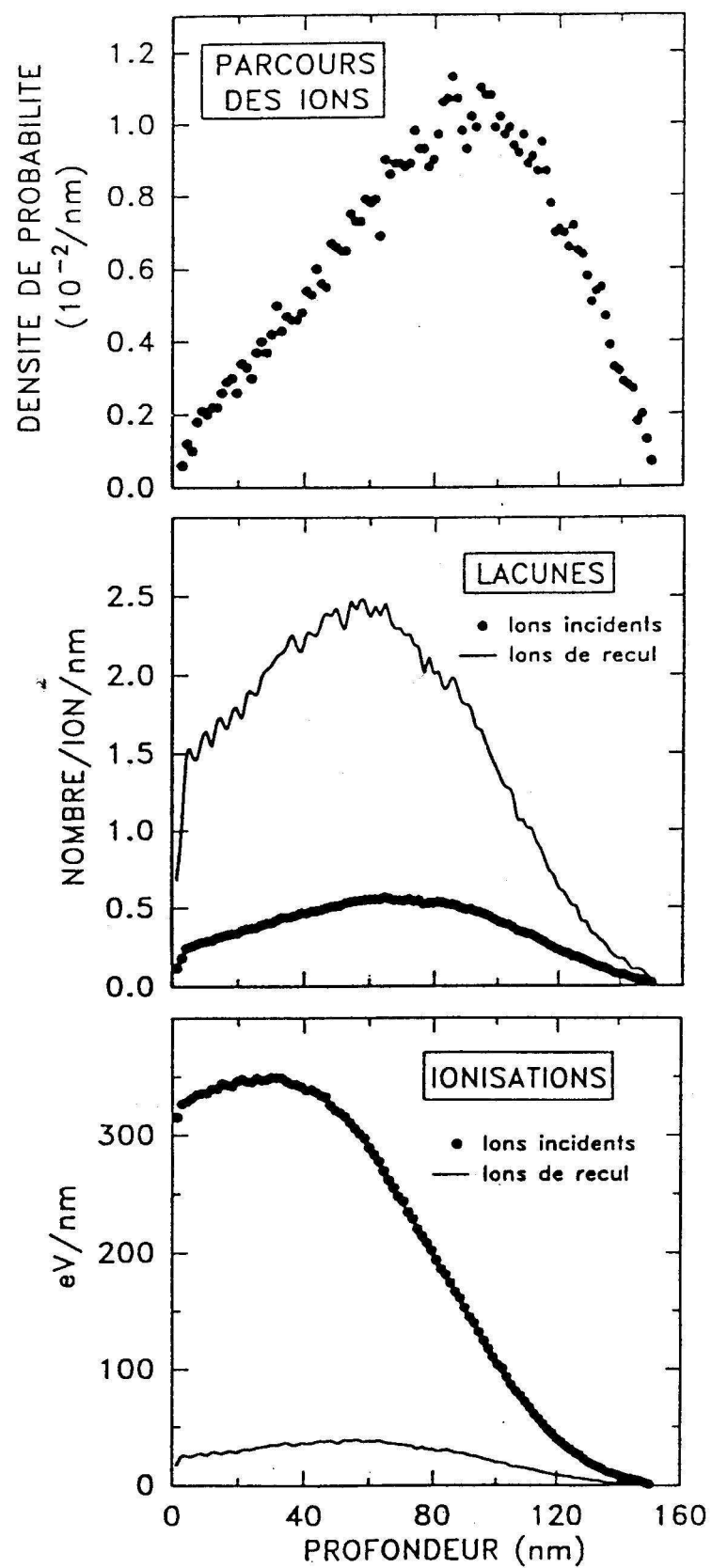


Figure 2 : Profils théoriques de distribution des ions, des lacunes et des ionisations dans le cas d'une implantation d'ions bore de 50 keV dans le fer.



Contre les agressions (corrosion, usure, fatigue, abrasion...) que subissent les surfaces, il a fallu trouver des remèdes. C'est ainsi que commença à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle l'époque des traitements de surface. Parmi les techniques de traitement de surface utilisées pour modifier les propriétés physico-chimiques et structurales des matériaux, l'implantation ionique est un procédé physique, apparu au début des années 70, après les méthodes de dépôts plus classiques, "Physical Vapor Deposition" et "Chemical Vapor Deposition". Les propriétés susceptibles d'être améliorées ou altérées, de manière sélective, par bombardement ionique sont nombreuses. Les applications de la technique d'implantation sont devenues très spécifiques [4] :

**Tribologie** : amélioration de la résistance à l'usure et diminution du coefficient de frottement.

L'application industrielle, sûrement la plus développée, a été l'amélioration par implantation d'azote de la résistance à l'usure d'outils et de pièces en acier sujets à une usure relativement douce [5-13]. Des implantations d'autres ions dans des matrices métalliques diverses ont permis d'obtenir des améliorations de la dureté, des coefficients d'usure et de la résistance à la fatigue quelquefois fort spectaculaires. Citons entre autres :

- titane et titane plus carbone dans les aciers inoxydables AISI 52100 [6, 14-22], M50 [6], 440C [5, 6, 22, 23] et M2 [24] (usure et coefficient de frottement).
- bore ou carbone dans l'acier inoxydable 316 et les aciers rapides [6] (usure).
- carbone ou azote dans les alliages à base de titane [22] (usure et fatigue).

Les domaines d'application sont nombreux :

- Amélioration de la résistance à l'oxydation des métaux.  
*Oxydation sèche* [4,9] *et corrosion* [6, 12, 27].
- Les roulements  
*Corrosion* [6-8, 10, 22] *et dureté, usure, coefficient de frottement* [6, 7, 22, 31].
- *Les outils de précision et les pièces ultraprécises d'équipements sophistiqués.*  
*Usure et corrosion* [6, 7, 21, 22 ].

Les métaux et les alliages ne sont pas les seuls matériaux concernés par l'implantation ionique. Cette technique est aussi appliquée aux céramiques [25, 26] et aux polymères organiques [8] dont les prothèses orthopédiques [6-8, 21, 22, 30-32].

### **Modification des propriétés physiques par implantation ionique**

- Modification des propriétés optiques.  
*Augmentation des indices de réflexion* [6] *et planéité des miroirs à l'échelle atomique* [25].
- Modification de la conductivité électrique [6, 28, 29].
- Modification de l'énergie de surface [6].
- Création d'alliages exotiques aux propriétés magnétiques uniques et désirées [6]

Dans le domaine des sciences des surfaces, l'implantation ionique est également un **outil analytique puissant**.

### **Outil analytique**

A l'aide de cette technique, il est possible d'introduire une espèce à étudier sans détruire la matrice hôte. Les fluences implantées sont en général inférieures à  $10^{16}$  at cm<sup>-2</sup>.

Le marquage d'une surface peut facilement être réalisée par l'implantation d'un ion de nature judicieusement choisie. Dans le but de tester l'efficacité d'un traitement de surface par

implantation de bore, nous avons suivi l'usure de billes de roulement en mesurant après le test de frottement, la quantité restante d'ions bismuth implantés [13]. Il est très difficile de déterminer des usures d'épaisseur très faible (quelques dizaines de nanomètres) par les mesures usuelles de perte de poids. L'originalité de la méthode que nous avons utilisée pour quantifier l'usure réside dans l'utilisation du traceur. Le bismuth est implanté en très faible quantité ( $10^{15}$  ions  $\text{cm}^{-2}$ ) de manière à ne pas perturber le test d'usure (Figure 3). Beaucoup plus lourd que les éléments constitutifs de l'acier, il est facilement quantifiable par la spectrométrie de rétrodiffusion élastique.

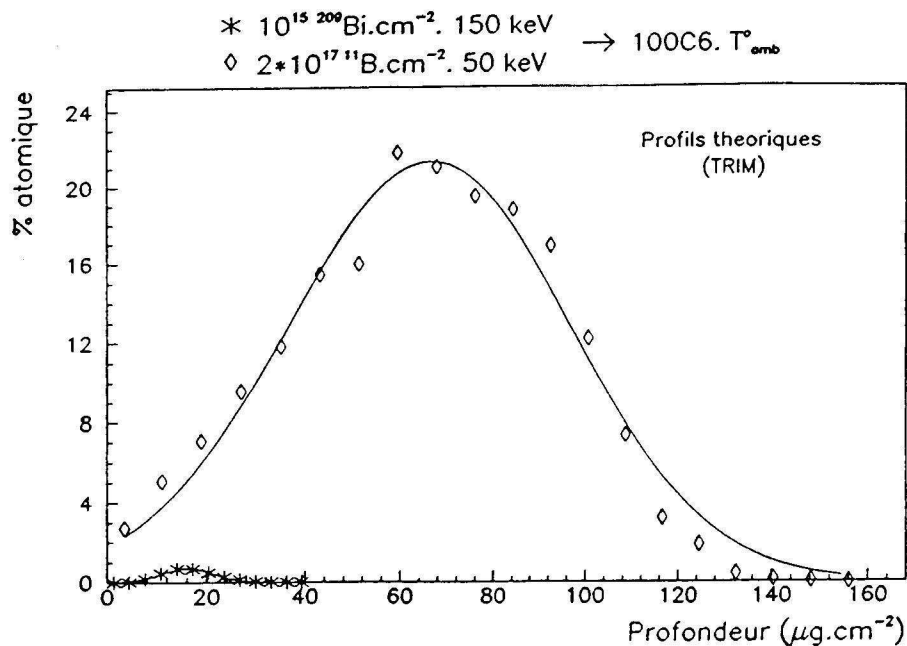


Figure 3 : Comparaison des profils théoriques du bore et du bismuth.

Un atout original de l'implantation ionique est d'être capable d'introduire un seul isotope de l'élément à planter. En effet, après avoir été accélérés par un champ électrique, les ions sont séparés en masse par un électro-aimant. Cette séparation se fait proportionnellement au rapport ( $m/q$ ), où  $m$  et  $q$  représentent respectivement la masse et la charge des ions accélérés. Cette technique de marquage s'adresse également au cas très spécifique des isotopes radioactifs.

## 1.2- Méthodes d'analyse par faisceaux d'ions

L'accès à l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'IPN de Lyon nous offre un panel de méthodes nucléaires d'analyse différentes et complémentaires. Nous avons recours à ces techniques lors de la caractérisation physico-chimique d'une surface qui, le plus souvent dans nos études, a été implantée.

La technique de rétrodiffusion élastique d'ions, appelée aussi RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) doit son nom à Sir Ernest Rutherford dont les travaux sur la structure de l'atome ont marqué une avancée notable.

Le principe de cette technique consiste à identifier le noyau cible bombardé par un faisceau d'ions. L'énergie de la particule détectée dépend de l'énergie de la particule

incidente : l'information obtenue permettra donc également de localiser en profondeur l'atome responsable de l'interaction.

L'ion incident peut rentrer en collision avec un atome cible. Il rebondit alors sur celui-ci et l'énergie cinétique qu'il possède alors n'est plus qu'une fraction de son énergie initiale. Si l'énergie de la particule incidente n'est pas trop élevée, aucune réaction nucléaire n'est possible et cette diffusion ne peut être qu'élastique. Dans ce cas, la fraction de l'énergie incidente emportée par la particule incidente et le noyau diffuseur est caractéristique de la masse de la particule et de la masse de l'atome diffuseur. La technique RBS repose sur ce mécanisme.

C'est au cours de la mission Surveyor V (1967) dont un des buts était l'analyse du sol lunaire, que la RBS montra pour la première fois ses possibilités en matière d'analyse. Le module qui s'était posé sur le sol lunaire comportait une source radioactive qui émettait des particules  $\alpha$  monoénergétiques et un détecteur solide qui collectait les particules diffusées sur les roches voisines. La mesure de l'énergie des particules diffusées a ainsi permis la première détermination *in situ* de la composition chimique du sol de notre satellite.

Plutôt que de faire une étude détaillée de la méthode, je préfère préciser ici les domaines d'intérêt et les avantages et inconvénients de l'analyse par diffusion élastique.

Cette technique permet de déterminer les profils de répartition d'éléments sur des profondeurs allant d'une dizaine de nanomètres à quelques micromètres. La sensibilité de détection est excellente surtout pour les éléments lourds. La sélectivité est bonne pour les légers et d'autant plus grande que l'angle de rétrodiffusion est grand. L'antagonisme entre sensibilité et sélectivité est généralement tranché en faveur de la sensibilité. Le principal usage de la RBS sera donc l'étude de couches superficielles minces sur un substrat composé d'atomes plus légers.

Cependant, pour certaines particules incidentes entrant en collision avec des noyaux diffuseurs légers (B, C, O, N), à des énergies assez élevées, l'intervention des forces nucléaires se traduit par une augmentation remarquable de la section efficace de diffusion permettant ainsi le dosage des éléments de faible masse. (Il s'agit de la méthode NBS, Nuclear Backscattering Spectrometry.) A titre d'exemple est présentée sur la figure 4 la fonction d'excitation de la réaction  $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$  [33].

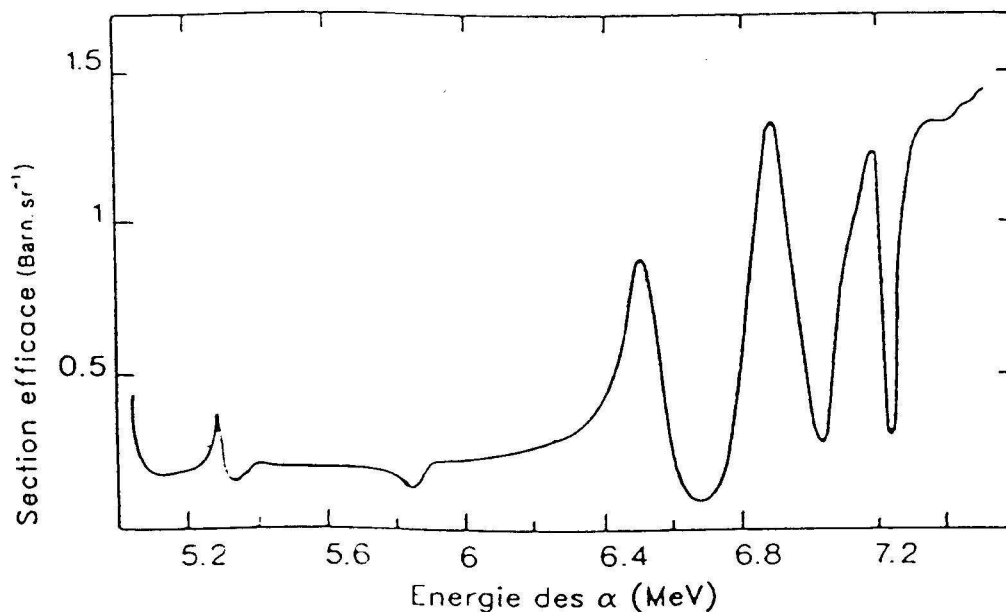


Figure 4 : Fonction d'excitation de la réaction  $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$ ,  $\theta_L = 172^\circ$ .

La technique de rétrodiffusion est non destructive et conduit à une analyse à la fois qualitative et quantitative avec une bonne résolution en profondeur (10 nm en surface). La figure 5 présente le spectre RBS d'une bille en acier 100C6 implantée à  $10^{16}$  Bi cm<sup>-2</sup> (élément traceur), spectre obtenu avant et après un test d'usure.

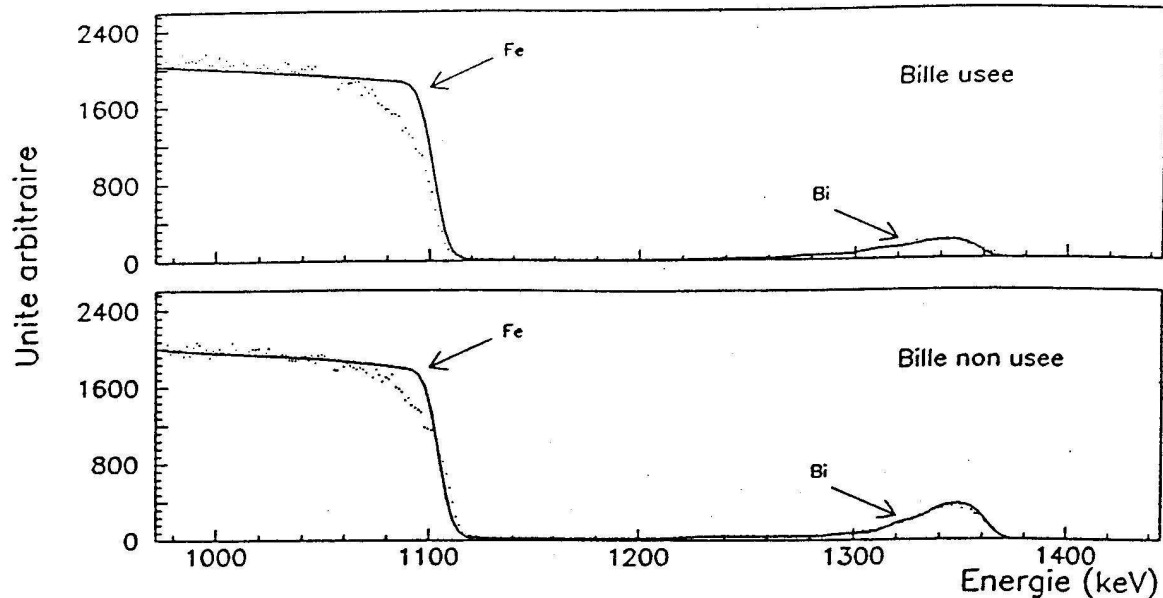


Figure 5 : Spectres RBS d'une bille en acier 100C6 implantée à  $10^{16}$  Bi cm<sup>-2</sup> ( $E = 150$  keV), avant et après usure ( $E_a = 1,47$  MeV)

Lorsque l'énergie cinétique de la particule incidente augmente, la vitesse devient suffisante pour permettre le franchissement de la barrière coulombienne. La distance minimale d'approche du noyau cible diminue jusqu'à permettre le contact des noyaux et l'intervention des forces nucléaires. L'intervention de ces forces, très intenses mais à très courte portée, peut permettre l'excitation du noyau cible, ainsi que l'émission ou l'échange de nucléons entre la particule incidente et le noyau cible. L'identification ou la détermination d'un ou de plusieurs produits de réaction permet la caractérisation de l'atome cible. La NRA (Nuclear Reaction Analysis) repose sur ce processus.

Au cours de mes travaux doctoraux, j'ai fait appel à la réaction nucléaire résonnante  $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$  pour déterminer la distribution en profondeur de l'azote implanté dans le fer [13]. Cette réaction permet probablement d'obtenir la meilleure résolution en profondeur (inférieure à 5 nm dans le fer). Elle présente une résonance très fine (de largeur à mi-hauteur égale à  $120 \pm 30$  eV) parfaitement isolée à 429 keV. Les profils d'azote sont obtenus sans perturbation par d'autres résonances sur une profondeur d'environ 3  $\mu\text{m}$  et avec une sensibilité de l'ordre de 1000 ppm. Le principe est le suivant :

Soit  $E_R$ , l'énergie de la résonance et  $E_P$ , l'énergie des protons incidents.

Lorsque  $E_P$  est inférieure à  $E_R$ , l'énergie des protons est insuffisante pour que la réaction se produise.

Lorsque  $E_P$  est égale à  $E_R$ , la réaction a lieu en extrême surface de l'échantillon.

Lorsque  $E_P$  est supérieure à  $E_R$ , les protons pénétrant dans le matériau perdent progressivement leur énergie par interaction avec les électrons des atomes de la cible. La réaction se produit à la profondeur  $x$ , quand leur énergie devient égale à l'énergie de la résonance. L'intensité du signal des photons  $\gamma$  de 4,43 MeV, issus de la désexcitation du noyau de carbone 12, est proportionnelle au nombre d'atomes d'azote présents à la

profondeur  $x$  où se produit la réaction. La distribution en profondeur de l'azote est alors obtenue en faisant croître l'énergie incidente des protons.

D'une façon très globale, les performances des méthodes d'analyse par faisceaux d'ions sont :

- Un caractère non destructif,
- Une sélectivité en masse ou choix d'un isotope particulier,
- Une résolution en profondeur pouvant atteindre la dizaine de nanomètres. La résolution latérale est de l'ordre du millimètre sauf dans le cas des micro-faisceaux.
- Une profondeur analysable de quelques micromètres,
- Une sensibilité meilleure que le dixième de pour cent atomique pour des échantillons homogènes,
- Une insensibilité à l'état chimique.

Le principal inconvénient de ces méthodes est la nécessité de placer l'échantillon sous vide. Cette limitation peut-être levée par l'utilisation des voies de faisceau extrait à l'air. L'accélérateur 4 MV de l'IPNL est aujourd'hui doté d'un tel appareillage.

## **2- Etude de surfaces par couplage des techniques d'analyse par faisceaux d'ions et des méthodes de caractérisation physico-chimique – Application à la tribologie**

Les techniques d'analyse par faisceaux d'ions n'apportent aucune information chimique et structurale, contrairement à la Spectroscopie Mössbauer à Electrons de Conversion (CEMS) qui a été utilisée au laboratoire lorsque le fer participait aux phases à identifier. D'autres méthodes complémentaires sont également souvent mises en œuvre en collaboration avec différents groupes universitaires. Citons la spectroscopie Raman, la Spectroscopie de Masse des Ions Secondaires (SIMS), la Spectroscopie de Photoélectrons de rayons X (XPS) et les Spectroscopies d'Absorption X (SAX).

### **2.1- Caractérisation physico-chimique du fer implanté en azote**

Une des thématiques de mes recherches doctorales menées en liaison avec la société Nitruvid (Usinor) et financées par la Région Rhône-Alpes, portait sur l'implantation d'azote dans le fer. Certaines expériences ont été réalisées en collaboration avec B. Rauschenbach au "Zentralinstitut für Kernforschung de Rossendorf" (Dresde) en Allemagne, où j'ai d'ailleurs effectué un stage d'une durée de un mois. Une telle implantation s'accompagne d'une incorporation de carbone dans la couche implantée, celui-ci provenant, en partie, du vide résiduel de la chambre d'implantation. Une hypothèse tentant d'expliquer l'amélioration des propriétés mécaniques des matériaux (en particulier, une meilleure résistance à l'usure) repose sur la présence de ce carbone de pollution en surface des échantillons. Le carbone semble, en effet, jouer un rôle bénéfique par formation de carbonitrides [11, 35-36]. De telles implantations intéressent tout particulièrement les industriels. En effet, les carbonitrides formés durcissant la couche implantée conduisent à l'amélioration de la résistance à l'usure des aciers traités par implantation d'azote.

## Contrôle des conditions d'implantation et du phénomène de contamination

Dans le but de faire varier la concentration en carbone de contamination, et par la même celle en oxygène, nous avons réalisé deux types d'implantation :

a) Si l'implantation doit s'accompagner d'une forte contamination en carbone, dans le but de former des carbonitrides, (de l'ordre de  $2 \cdot 10^{17}$  C cm<sup>-2</sup> pour  $10^{17}$  N cm<sup>-2</sup> implantés), le séparateur d'isotopes fonctionnera dans les conditions dites " d'implantations standard ", c'est-à-dire avec :

- Une pression de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-3}$  Pa, " mauvais vide ",
- Une source en graphite,
- Un diaphragme en graphite,
- Un système de chauffage à l'aide d'une résistance.

Au cours de ces expériences, la température est fixée à 150°C ; température à laquelle la concentration superficielle de carbone est élevée.

b) Si au contraire, la surface de l'échantillon doit demeurer " propre ", c'est-à-dire avec des teneurs en carbone très faibles (de quelques  $10^{15}$  at cm<sup>-2</sup>), l'implantation sera effectuée dans les conditions suivantes :

- Une pression de l'ordre de  $6 \cdot 10^{-5}$  Pa, " bon vide ",
- Un diaphragme en molybdène remplacera celui en graphite,
- Un piège froid sera placé près de la cible à implanter.

Les profilométries de carbone et d'oxygène ont été effectuées par spectrométrie de rétrodiffusion nucléaire (Nuclear Backscattering Spectrometry : NBS) à l'aide de particules  $\alpha$  d'énergie respective 5,7 MeV et 7,5 MeV. La figure 6 illustre par exemple l'évolution des spectres de rétrodiffusion d'échantillons de fer implantés dans différentes conditions pour une fluence de  $10^{17}$  ions cm<sup>-2</sup> à 50 keV et avec une densité de courant de  $6 \mu\text{A cm}^{-2}$ .

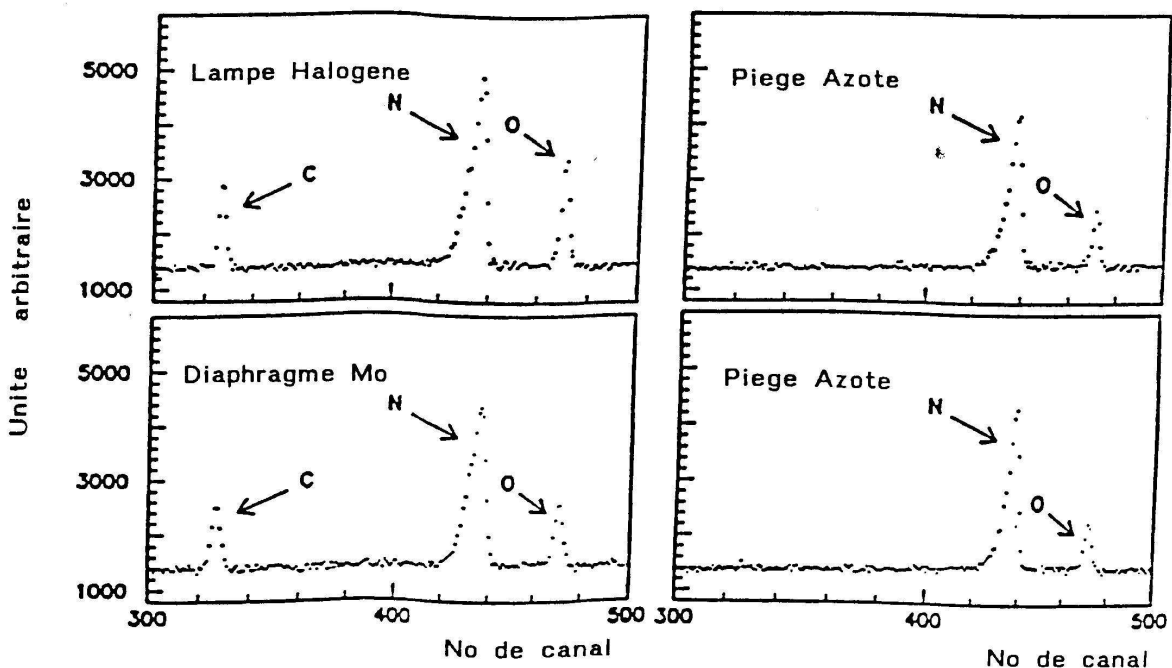


Figure 6 : Spectres de rétrodiffusion d'échantillons de fer implantés dans différentes conditions ( $T_{impl} = 150^\circ\text{C}$  ;  $j = 6 \mu\text{A cm}^{-2}$ )

Dans le cas des analyses en oxygène, des loupes sur les pics d'oxygène, d'azote et de carbone mettent en évidence l'abondance relative de chacun de ces éléments. Nous remarquerons qu'à cette énergie ( $E_\alpha = 7,5 \text{ MeV}$ ), les profils d'azote apparaissent très distinctement. La distribution en profondeur de l'azote implanté peut donc être acquise simultanément aux profils de carbone et d'oxygène. Il est possible de maîtriser les teneurs en carbone et oxygène apportées par l'implantation ionique.

Par ailleurs, une série d'expériences réalisées dans le but de mettre en évidence l'influence de la densité de courant sur les teneurs superficielles en carbone a montré que :

- quelle que soit la configuration de l'implanteur, aboutissant soit à une forte contamination en carbone, soit à une faible contamination en carbone et pour une densité de courant donnée, la contamination en carbone croît linéairement avec la fluence.
- pour une fluence donnée, plus la densité de courant augmente, c'est-à-dire plus la durée d'implantation est courte, plus la pollution en carbone diminue.

### **Evolution de la composition chimique de la couche implantée en fonction de la densité de courant**

Lorsque les ions azote sont implantés dans du fer, la distribution observée est d'allure gaussienne, si la température n'excède pas  $30^\circ\text{C}$  environ et si la fluence n'est pas supérieure à  $2.10^{17} \text{ ions cm}^{-2}$ , dans le cas d'ions d'énergie  $40 \text{ keV}$  [35, 36]. Pour des températures supérieures, une accumulation en surface est mise en évidence [37-39]. Son importance relative dépend non seulement de la température, de la fluence et de la présence de carbone de contamination mais probablement aussi de la densité de courant d'implantation [40, 41]. Cette dernière n'est sans doute pas une variable en soi car même pour de fortes valeurs, la probabilité de recouvrement des cascades de collisions due à deux ions voisins est très faible. A  $100 \mu\text{A cm}^{-2}$ , la probabilité de recouvrement est de l'ordre de une sur cinq milliard. Si donc la densité de courant a une importance, c'est par le couple température – durée d'implantation. En effet, pour une fluence donnée, si la densité de courant est augmentée, la température va croître (si elle n'est pas fixée) et la durée diminuer.

Dans le but de mieux comprendre les mécanismes qui gouvernent la diffusion de l'azote, nous avons fait varier les différents paramètres susceptibles d'intervenir dans la migration des ions implantés. Il s'agit de :

- La densité de courant, c'est-à-dire le temps : pour une température et une fluence donnée, la distribution observée est plus affectée si la durée d'implantation est longue. Nous avons choisi à température et à fluence fixées, plusieurs densités de courant : 6, 18, 24, 40 et  $60 \mu\text{A cm}^{-2}$ .

- La température : à température ambiante, la mobilité des atomes d'azote est insuffisante. Au-dessus de  $200^\circ\text{C}$ , les ions implantés diffusent à l'extérieur de l'échantillon. Nous avons fixé la température à  $150^\circ\text{C}$ .

- La fluence : afin d'obtenir des phases de nature et de composition différentes, nous avons étudié trois fluences :  $5.10^{16}$ ,  $10^{17}$  et  $2.10^{17} \text{ ions cm}^{-2}$ .

- La contamination en carbone : sans être nécessairement le moteur des migrations de l'azote, la présence en surface de carbone diffusable semble jouer un rôle considérable.

Dans le but de comprendre comment la densité de courant intervient sur le phénomène de diffusion de l'azote et plus particulièrement sur la formation des carbonitrides, nous avons cherché à identifier les composés chimiques du fer créés pour chacune des densités de courant utilisées, dans le cas d'un vide à fortes contaminations en carbone.

Pour mener à bien cette étude, nous avons utilisé le couplage de l'analyse par faisceaux d'ions et de la spectroscopie Mössbauer.

### a) Profilométrie de l'azote 15 par réaction nucléaire résonante

Les profils de distribution en profondeur de l'azote implanté ont été mesurés par analyse par réaction nucléaire (NRA) à l'aide de la réaction  $^{15}\text{N} (p, \alpha\gamma) ^{12}\text{C}$  à l'énergie de 429 keV. Les différentes phases formées ont été identifiées par spectroscopie Mössbauer à électrons de conversion. Cette méthode de caractérisation est très sensible et convient parfaitement à cette étude puisqu'elle analyse des profondeurs sensiblement égales à l'épaisseur des couches implantées.

Des résultats complexes obtenus [42], il ressort l'extrême sensibilité de la forme des profils d'azote à la qualité du vide.

Dans le cas d'un vide à faibles contaminations en carbone, si la densité de courant est élevée, l'azote migrera facilement en surface ; seule l'extrême surface n'étant pas contaminée. Si la densité de courant est faible, le carbone aura le temps de pénétrer dans le matériau. La migration de l'azote sera probablement freinée à la fois par formation de carbonitrides et par l'occupation par le carbone de sites de diffusion possibles pour l'azote. L'azote qui migre vers la surface sera donc fixé plus en profondeur. Le pic de surface s'enfoncera d'autant plus que le carbone diffusera lui-même plus profondément (figure 7).

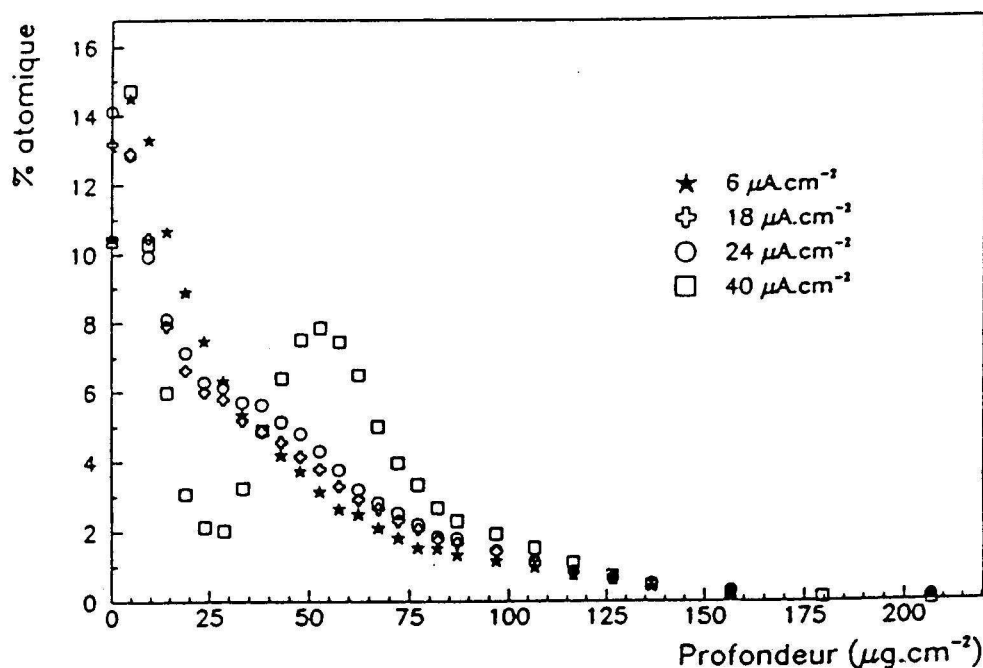


Figure 7 : Profils de distribution d'azote obtenus par NRA d'échantillons de fer implantés à  $10^{17}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  et diverses densités de courant ( $E = 50 \text{ keV}$ ,  $T_{\text{impl}} = 150^\circ\text{C}$ ,  $p = (6 \pm 2) \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$ )

Dans le cas d'un vide à fortes contaminations en carbone, aux densités de courant élevées, le pic de carbonitrides se situera près de la surface et sera accompagné de la distribution d'azote théorique, sans diffusion notable. Aux faibles densités de courant, le carbone aura le temps de migrer. L'azote sera contenu dans un pic de carbonitrides à des profondeurs supérieures. Par exemple, à la fluence de  $10^{17}$  ions  $\text{cm}^{-2}$ , dans le cas où cette dernière est égale à  $6 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , soit une durée d'implantation totale de 222 minutes, 60% de



l'azote implanté est situé dans le pic superficiel, localisé à la profondeur de 25  $\mu\text{m}$ , alors qu'à 60  $\mu\text{A cm}^{-2}$  (durée de 22 minutes), seulement 23% de l'azote a migré en surface (pic centré sur 15  $\mu\text{m}$ ) (Figure 8).

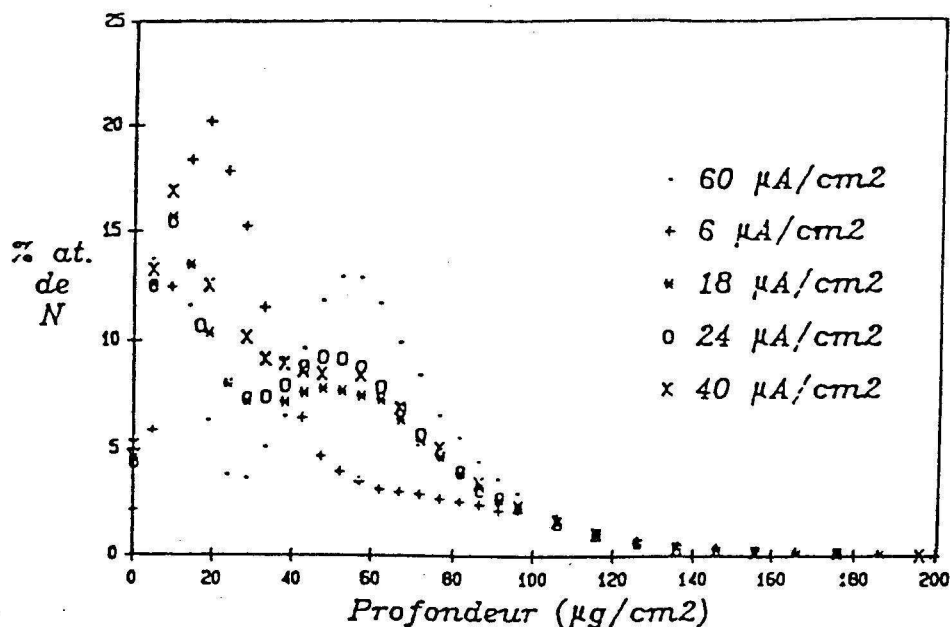


Figure 8 : Profils de distribution d'azote obtenus par NRA d'échantillons de fer implantés à  $10^{17}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  et diverses densités de courant ( $E = 50 \text{ keV}$ ,  $T_{\text{impl}} = 150^\circ\text{C}$ ,  $p = (2 \pm 1) \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ )

#### b) Analyse par spectroscopie Mössbauer à électrons de conversion

A la fluence implantée de  $10^{17}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  (Figure 9), les spectres Mössbauer sont composés du sextuplet dû au signal de la matrice ( $H = 33,1$  teslas) auquel viennent s'ajouter trois autres sextuplets dont les composantes magnétiques sont 28,0(4), 21,3(3) et 10,8(3) teslas. Les attributions de phases, fondées sur les données bibliographiques ainsi que les paramètres ajustés sont regroupés dans le tableau 1. G. Marest et al [11] ont attribué des valeurs de champs très proches (25,0 ; 21,0 et 11,5 teslas) obtenus lors d'implantations d'azote dans divers aciers, à des composés de type  $\epsilon\text{-Fe}_{2+x}(\text{C},\text{N})$ . Les paramètres hyperfins de ces phases sont en accord avec ceux de la littérature [43-47]. Une partie de l'azote est donc liée au fer sous forme de nitures  $\epsilon\text{-Fe}_{2+x}\text{N}$  ou de carbonitrides  $\epsilon\text{-Fe}_{2+x}(\text{C},\text{N})$ . Les structures cristallines des phases  $\epsilon$  et  $\xi$  des nitrides et des carbonitrides étant très similaires, la distinction de ces composés par spectroscopie Mössbauer [48] est rendue impossible. Selon les concentrations locales de l'azote et du carbone, la composition des carbonitrides et des nitrides pourra être différente. Les symboles  $\text{Fe}_1$ ,  $\text{Fe}_2$  et  $\text{Fe}_3$  utilisés dans le tableau 1 représentent des atomes de fer avec un, deux ou trois atomes d'azote ou de carbone comme plus proches voisins. D'une façon générale, plus le fer est entouré d'atomes d'azote ou de carbone, plus le champ magnétique est faible. ( $\text{Fe}_1 : H_1 = 28,0$  teslas,  $\text{Fe}_3 : H_3 = 10,8$  teslas). D'après nos résultats antérieurs confirmés par d'autres auteurs [11, 35], les déplacements isomériques  $\delta$  des carbonitrides riches en carbone sont plus grands que ceux des nitrides. Les valeurs des déplacements isomériques du champ à 10,8 teslas montrent donc que les

carbonitrides obtenus à la densité de courant de  $6 \mu\text{A cm}^{-2}$ , ( $\delta = 0,54 \text{ mm s}^{-1}$ ) sont des phases plus riches en carbone que celle produites à  $60 \mu\text{A cm}^{-2}$  ( $\delta = 0,38 \text{ mm s}^{-1}$ ). Ceci est logique puisque la contamination en carbone est bien plus importante à  $6 \mu\text{A cm}^{-2}$  ( $[\text{C}] = 1,8 \cdot 10^{17} \text{ at cm}^{-2}$  au lieu de  $1,8 \cdot 10^{15} \text{ at cm}^{-2}$  à  $60 \mu\text{A cm}^{-2}$ ).

Densité de courant ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )							Phases					
	Matrice			Carbonitrides Nitrures			Carbonitrides Nitrures			Carbonitrides Nitrures		
				$\text{Fe}_1$			$\text{Fe}_2$			$\text{Fe}_3$		
	$\delta$	H	IR	$\delta$	$H_1$	IR	$\delta$	$H_2$	IR	$\delta$	$H_3$	IR
6	0,0	33,1	66	0,27	28,3	4	0,31	21,0	19	0,54	10,9	11
18	0,0	33,1	77	0,11	27,6	6	0,28	21,6	10	0,43	10,9	7
24	0,0	33,1	76	0,13	27,5	7	0,30	21,4	11	0,39	10,6	6
40	0,0	33,1	73	0,31	28,3	5	0,32	21,3	17	0,47	11,2	4
60	0,0	33,1	79	0,23	28,3	7	0,32	21,3	12	0,38	10,5	2

*Tableau 1 : Paramètres Mössbauer pour le fer implanté à  $10^{17}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  à 6, 18, 24, 40 et  $60 \mu\text{A cm}^{-2}$ . Les notations  $\text{Fe}_1$ ,  $\text{Fe}_2$  et  $\text{Fe}_3$  sont expliquées dans la discussion.  
 $\delta$  : déplacement isomérique ( $\text{mm s}^{-1}$ ) ; H : champ hyperfin (tesla) ; IR : intensité relative.*

Les valeurs obtenues pour les trois composantes magnétiques qui accompagnent le sextuplet du à la matrice peuvent être comparées à celles publiées par Chen [49] pour des nitrures  $\text{Fe}_{2,7}\text{N}$ . Les composantes  $\text{Fe}_2$  et  $\text{Fe}_3$  ne sont guère différentes de celles obtenues par Firrao [50] pour des poudres de fer carbonitrurées de stœchiométrie  $\text{Fe}_{2,55}(\text{C}_{0,08}\text{N}_{0,91})$ . Cependant la non-existence au sein de nos résultats, d'une composante paramagnétique semble indiquer que x est supérieur à 0,6 pour les composés  $\text{Fe}_{2+x}(\text{C},\text{N})$ .

A la fluence de  $2 \cdot 10^{17} \text{ N cm}^{-2}$ , nous avons montré que la formation des nitrures et des carbonitrides est favorisée. Le sextuplet de la matrice ne représente, en effet, plus que 49% du spectre total alors que pour  $10^{17} \text{ N cm}^{-2}$ , il correspond encore à 74% de celui-ci. Ceci est certainement lié au fait que la contamination en carbone est plus importante à  $2 \cdot 10^{17} \text{ N cm}^{-2}$ . ( $[\text{C}] = 1,9 \cdot 10^{17} \text{ at cm}^{-2}$  au lieu de  $1,1 \cdot 10^{17} \text{ at cm}^{-2}$  à  $18 \mu\text{A cm}^{-2}$ ).

### c) Conclusion

En ce qui concerne les profils obtenus dans le "mauvais vide", la croissance du pic superficiel, lorsque la densité de courant diminue, s'explique facilement par l'augmentation du nombre d'atomes d'azote qui migrent lorsque la durée d'implantation croît. D'autre part, l'intensité du pic de surface est d'autant plus forte que la concentration en carbone de contamination est élevée. Cette remarque conforte l'hypothèse selon laquelle le carbone agirait comme un piège à azote et son immobilisation, sous forme de carbonitride, maintiendrait élevé le gradient de concentration de l'azote mobile.

Dans le cas du "bon vide", plus la durée d'implantation est longue et plus le profil d'azote tend à ne former qu'une seule et unique distribution qui semble s'échapper de la surface. La fuite des atomes d'azote pourrait s'expliquer par l'absence de carbone de contamination et donc, par conséquent, par la non-immobilisation de l'azote sous forme de carbonitrides.

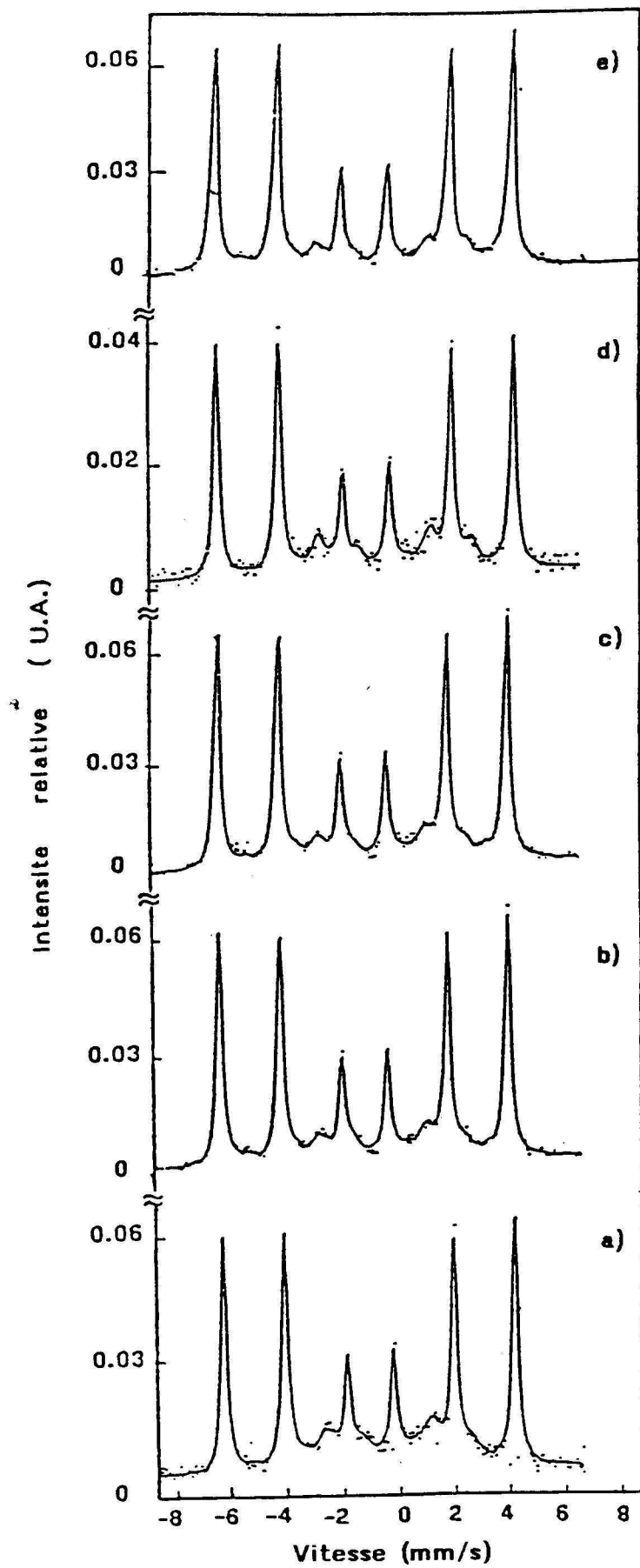


Figure 9 : Spectres Mössbauer de fer implanté à  $10^{17}$  ions  $cm^{-2}$  à différentes densités de courant : a) 6, b) 18, c) 24, d) 40 et e)  $60 \mu A cm^{-2}$

## **2-2 Etude des modifications physico-chimiques de dépôts en couches minces soumis à une sollicitation en frottement**

Connaissant la demande de la tribologie en analyses physico-chimiques et compte tenu des relations entretenues au cours de ma thèse avec des tribologues et des mécaniciens, j'ai intégré le Département de Technologie des Surfaces de l'Ecole Centrale de Lyon en vue de poursuivre des études post-doctorales.

La tribologie est la discipline scientifique et technologique relative aux surfaces en contact et en mouvement relatif. Trois mots clés la caractérisent : frottement, usure et lubrification.

Le frottement est directement lié au mouvement relatif des antagonistes. Les sollicitations induites au niveau des matériaux conduisent à son usure. La lubrification intervient à la fois pour contrôler le frottement et pour minimiser l'usure.

La tribologie est par nature une science pluridisciplinaire qui met en œuvre deux thématiques à priori très éloignées l'une de l'autre : - d'une part, la mécanique, et plus particulièrement la mécanique du contact, permettant d'évaluer les pressions, les contraintes et les déformations au niveau des matériaux en contact, à partir des conditions expérimentales et des données sur les matériaux, - d'autre part la physico-chimie, dans la mesure où le contact est un milieu extraordinairement réactif, caractérisé par des élévations de température, des modifications de surfaces (arrachement de matière, création de défauts), une circulation de molécules (poussières, lubrifiants...) et des réactions chimiques. L'ensemble de ces événements est très difficile à contrôler et influe généralement sur le comportement tribologique qui évolue donc au cours du temps.

Mes travaux de recherche consistaient en l'étude des modifications physico-chimiques de dépôts en couches minces soumis à une sollicitation en frottement. Un des thèmes scientifiques dans lequel je me suis fortement impliquée repose sur l'interprétation du mécanisme de frottement ultra-faible des films de bisulfure de molybdène. Cette étude a été menée dans le cadre d'une collaboration avec le Naval Research Laboratory (I. Singer) et a conduit à la publication d'un article dans Journal of Vacuum and Science Technology [51].

Le bisulfure de molybdène est un lubrifiant solide bien connu utilisé pour des applications spatiales et sous vide [52, 53]. L'intérêt majeur des dépôts de MoS<sub>2</sub> réside dans leur faible coefficient de frottement et leur longue durée de vie, qui sont mesurés lorsque les tests de frottement sont réalisés sous une atmosphère absente de vapeur d'eau ou d'oxygène (gaz inerte pur, vide).

Pour mener à bien cette étude, nous avons procédé en plusieurs étapes :

- élaboration des couches minces,
- caractérisation physico-chimique et structurale des dépôts,
- réalisation de tests tribologiques.

### **Elaboration des couches minces**

Les dépôts de MoS<sub>2</sub> ont été réalisés par pulvérisation cathodique magnétron haute fréquence sur un substrat de carbone ou d'acier. Cette technique produit généralement des revêtements dont les coefficients de frottement sous vide sont de l'ordre de 0,05 et dont les durées de vie sont les plus longues, comparativement aux revêtements produits par d'autres

techniques. Les films obtenus par pulvérisation ont des épaisseurs comprises entre 0,1 et 1 micromètre et sont polycristallins, avec des tailles de grains généralement submicroscopiques. Les dépôts sont relativement denses et de porosité négligeable [52 - 54]. La particularité des dépôts réalisés au laboratoire provient du montage de la tête magnétron sur la chambre de préparation du tribomètre sous ultravide. Cette chambre est elle-même initialement sous une pression de l'ordre de 10 nPa (Figure 10), la cible commerciale de MoS<sub>2</sub> frittée (pure à 99,99 %) ayant donc été préalablement dégazée. La vitesse de dépôt, très faible (2 nm/mn) a été déterminée en mesurant a posteriori l'épaisseur des couches par la spectrométrie d'ions rétrodiffusés (RBS) (Figure 11 [51]). Nous reviendrons, à la fin de cette étude, sur l'originalité de ce tribomètre sous ultravide.

### **Caractérisation physico-chimique et structurale des dépôts**

La caractérisation des couches constitue une étape capitale dans l'optique d'interpréter et de comparer le comportement tribologique avec celui des couches " commerciales ". Une caractérisation physico-chimique et structurale passe par l'évaluation de la stœchiométrie, de la pureté et de la structure cristallographique.

#### **a) Composition chimique et stœchiométrie**

La composition de la couche de MoS<sub>2</sub> déposée sur un substrat de carbone a été déterminée par rétrodiffusion d'ions. Le spectre RBS obtenu à l'aide de particules  $\alpha$  d'énergie 2 MeV, est représenté figure 11. Une densité massique de  $1,65 \cdot 10^{-4} \text{ g cm}^{-2}$  et un rapport S/Mo de  $1,97 \pm 0,10$  ont été déduits du fit des signaux molybdène et soufre. Si on suppose une densité du film égale à la densité de la molybdénite pure ( $4,8 \text{ g cm}^{-3}$  [55]), l'épaisseur du film est estimée à 350 nm environ. Cependant, les films déposés par pulvérisation sont toujours moins denses que la molybdénite (entre  $3,00$  et  $3,95 \text{ g cm}^{-3}$ , [54, 56]), ce qui conduit à une épaisseur plus importante que la valeur calculée précédemment.

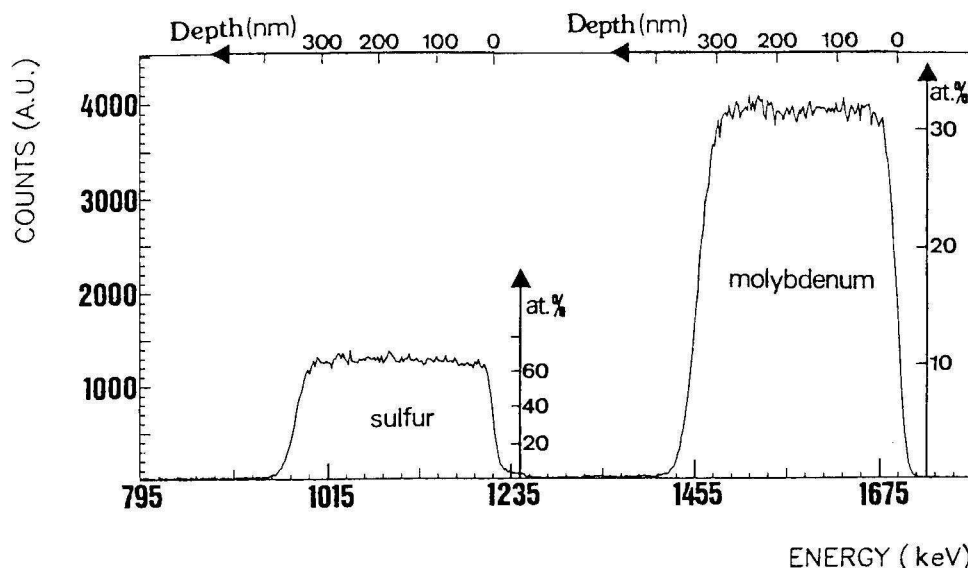


Figure 11 : Spectre RBS d'un film de MoS<sub>2</sub> déposé sur un substrat de carbone. L'échelle des profondeurs est donnée en nanomètres, supposant une densité du film de  $4,8 \text{ g cm}^{-3}$ .

La composition chimique des films minces a également été déterminée par spectroscopie de photoélectrons de rayons X (XPS). Les spectres XPS résultant d'une analyse

*in situ* sont représentés figure 12. Le pic 3d 5/2 du molybdène centré à 228,8 eV est localisé près de la valeur attendue pour  $\text{Mo}^{4+}$  correspondant à  $\text{MoS}_2$  (229 eV, [57, 58]). Aucun signal correspondant à des degrés d'oxydation plus élevés n'a été détecté ( $\text{Mo}^{6+}$ , présent dans  $\text{MoO}_3$ ). Il est important de noter que la présence de  $\text{MoO}_2$  ne peut être exclue sur les seuls résultats des analyses XPS puisque le degré d'oxydation du molybdène est le même dans  $\text{MoO}_2$  et  $\text{MoS}_2$  (les énergies de liaison des niveaux 3d sont identiques). D'autre part, aucune trace d'oxygène (532 eV), ni de carbone (285 eV) n'a été détectée. Les niveaux de cœur 2s et 2p 3/2 du soufre sont présents aux énergies respectives de 226,3 eV et 162,0 eV. Le pic à 162,0 eV apporte des informations concernant le degré d'oxydation des atomes de soufre. Les sulfures  $\text{S}^{2-}$  sont en effet caractérisés par un pic centré à l'énergie de 162,0 eV alors que le domaine d'énergie compris entre 167 et 170 eV correspond aux sulfites et sulfates [59]. La profondeur à partir de laquelle un électron peut s'échapper de la surface sans être capturé peut être estimée en calculant le libre parcours moyen inélastique ( $\lambda$ ) qui dépend de l'énergie cinétique de l'électron. Pour les photoélectrons issus du molybdène et du soufre, les valeurs de  $\lambda$  sont respectivement de 3,1 nm et 3,2 nm. La stoechiométrie du film (définie donc sur les 3 premiers nanomètres de la surface) a été calculée à partir des intensités des pics Mo 3d et S 2p et des facteurs de sensibilité publiés par Briggs et al [60]. Le rapport S/Mo déduit des intensités des pics XPS est de 2,04. Ce qui est tout à fait en accord avec les résultats obtenus par RBS et qui eux sont relatifs à l'épaisseur totale du dépôt.

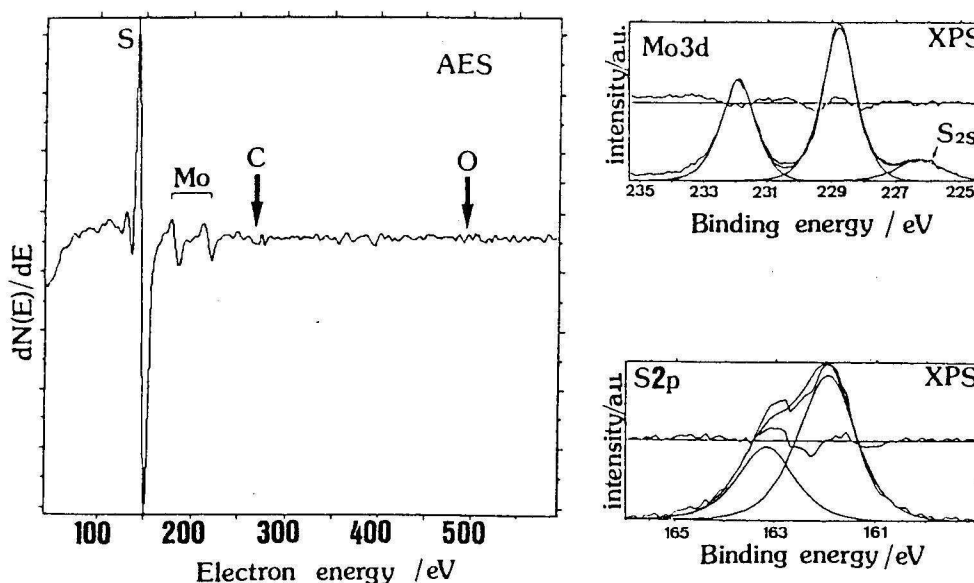


Figure 12 : Spectre AUGER et signaux XPS de Mo 3d et S 2p d'un film mince de  $\text{MoS}_2$  déposé sur un substrat en acier.

La pureté des couches peut également être appréciée par une caractérisation *in situ* par Spectroscopie d'Electrons AUGER (AES). Les principales caractéristiques du spectre AUGER (Figure 12) sont le pic LMM du soufre à 151 eV et le pic, à faible énergie, MNN du molybdène à 186 eV. Ces énergies électroniques correspondent à celles de la molybdénite [57]. Le libre parcours moyen inélastique des électrons AUGER issus du molybdène et du soufre sont respectivement de 1,3 et 1,2 nm. La spectroscopie d'électrons AUGER sonde donc une profondeur plus faible que l'XPS. Des hauteurs pic-à-pic du soufre et du molybdène, nous en avons déduit le rapport S/Mo compris entre 10 et 13. De telles valeurs sont supérieures à celles déjà publiées pour de la molybdénite pure (8,9 [57]). Elles peuvent

s'expliquer par une extrême surface riche en soufre à la fin du processus de dépôt. D'autre part, comme pour les analyses XPS, aucune trace d'oxygène (énergie cinétique : 503 eV), ni de carbone (énergie cinétique : 272 eV) n'est détectée par AES, démontrant la pureté des dépôts.

Des tests de frottement réalisés au laboratoire sur des films minces d'origine différente ont montré que le contaminant oxygène semblait jouer un rôle crucial dans les performances tribologiques du bisulfure de molybdène [61]. C'est pourquoi, nous avons réalisé une analyse quantitative extrêmement sensible de l'oxygène de contamination sur toute l'épaisseur du dépôt en utilisant la réaction nucléaire résonnante  $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)^{16}\text{O}$  à 7,5 MeV. La figure 4 de l'article "Nature of super-lubricating MoS<sub>2</sub> PVD coatings" [51] présente le spectre brut de l'oxygène qui conduit à la détermination de sa concentration atomique en fonction de la profondeur. Deux régions sont clairement mises en évidence : une concentration atomique d'oxygène de 4% atomique est mesurée sur les 180 premiers nanomètres alors qu'elle n'est plus que de 2,7% sur les 180 derniers nanomètres. La concentration atomique moyenne d'oxygène est donc de  $3,3 \pm 0,2\%$  sur l'épaisseur globale du film. En couplant ce résultat à celui obtenu par RBS à 2 MeV, la stœchiométrie du dépôt est de  $\text{MoS}_{1,97 \pm 0,10}\text{O}_{0,10 \pm 0,01}$ . Des atomes d'oxygène se substituent à des atomes de soufre dans le réseau cristallin de MoS<sub>2</sub> comme il a déjà été suggéré [62]. D'autre part, puisque aucune trace d'oxygène n'a été mesurée par les analyses *in situ* XPS et AES, on peut en conclure que l'oxygène détecté par NBS est dû à un processus de diffusion de contaminants (vapeur d'eau ou oxygène moléculaire) se produisant lors du stockage des couches en milieu atmosphérique pendant la période séparant la synthèse et la caractérisation. Ce phénomène reste cependant limité sur la plan quantitatif, sa mise en évidence résultant de l'extrême sensibilité de la méthode nucléaire.

Les couches synthétisées au laboratoire sont homogènes sur leur épaisseur, et quasi-stœchiométriques, alors que les couches "commerciales" se caractérisent par une sous-stœchiométrie en soufre, typiquement  $\text{MoS}_{1,6-1,8}$ . La présence de 10 – 15 % atomique d'oxygène a été confirmée par NBS.

## **b) Microstructure et morphologie du film**

J'ai personnellement pris en charge des analyses de spectroscopie Raman, réalisées à la longueur d'onde de 514 nm, dans le but de caractériser la composition, la structure et la cristallinité des films minces. Pour une meilleure compréhension des modes de vibration, nous avons reproduit la structure du cristal de bisulfure de molybdène sur la figure 13. Le cristal est de type hexagonal, constitué de "sandwichs" S-Mo-S liés entre eux par des liaisons faibles de type Van der Waals, à l'origine du cisaillement faible entre les plans de base du soufre perpendiculaire à l'axe c.

Les modes Raman fondamentaux, mesurés à la température ambiante, de la molybdénite sont localisés à  $287\text{ cm}^{-1}$  ( $E_{1g}$ ),  $383\text{ cm}^{-1}$  ( $E_{2g}^1$ ) et  $409\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ) [63]. Ces trois modes sont dus à la vibration des atomes dans une couche S-Mo-S [64]. Une représentation schématique de ces modes de vibration est présentée sur la figure 14. Le spectre (Figure 15), obtenu dans une géométrie de rétrodiffusion, d'un film de MoS<sub>2</sub> déposé sur un substrat en acier présente les deux raies caractéristiques des modes  $E_{2g}^1$  ( $385\text{ cm}^{-1}$ ) et  $A_{1g}$  ( $410\text{ cm}^{-1}$ ). La raie à  $287\text{ cm}^{-1}$  n'est pas visible car au cours de cette analyse, la limite inférieure du spectromètre était fixée à

290  $\text{cm}^{-1}$ . Les interactions faibles entre les couches sont attribuées au mode  $E_{2g}^1$  [63]. L'élargissement des raies Raman  $E_{2g}^1$  et  $A_{1g}$  détectées, en comparaison avec celles du monocristal suggère que le film de  $\text{MoS}_2$  synthétisé présente une cristallinité plus faible. [65]. D'autre part, le bruit de fond intense observé sur le spectre est attribué à la diffusion du substrat [66]. L'absence des pics caractéristiques de  $\text{MoO}_3$  confirme, une fois encore, la pureté des couches [67].

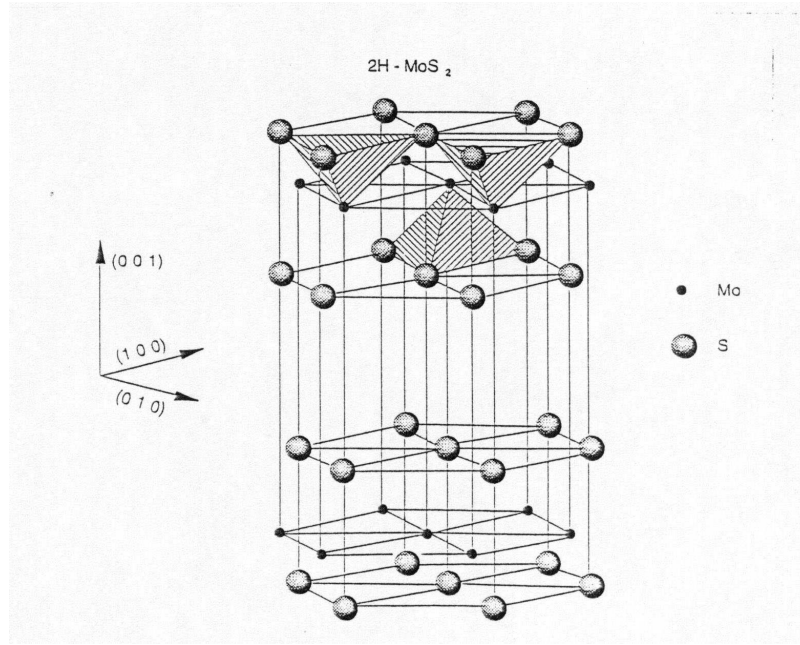


Figure 13 : Structure hexagonale du cristal de bisulfure de molybdène.

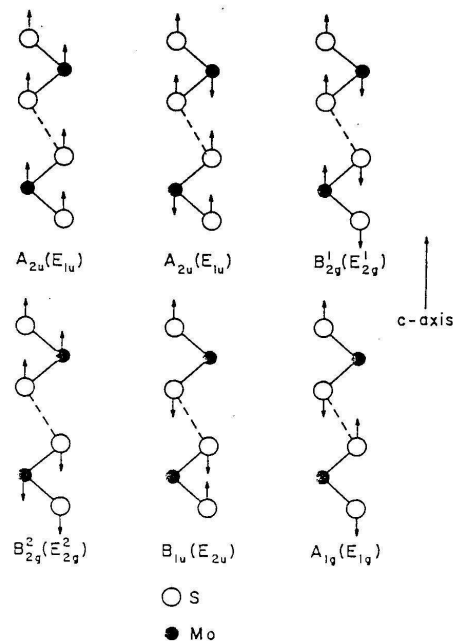


Figure 14 : Représentation schématique des deux modes  $E_{2g}^1$  et  $A_{1g}$  qui ont des déplacements atomiques parallèles à l'axe  $c$ .



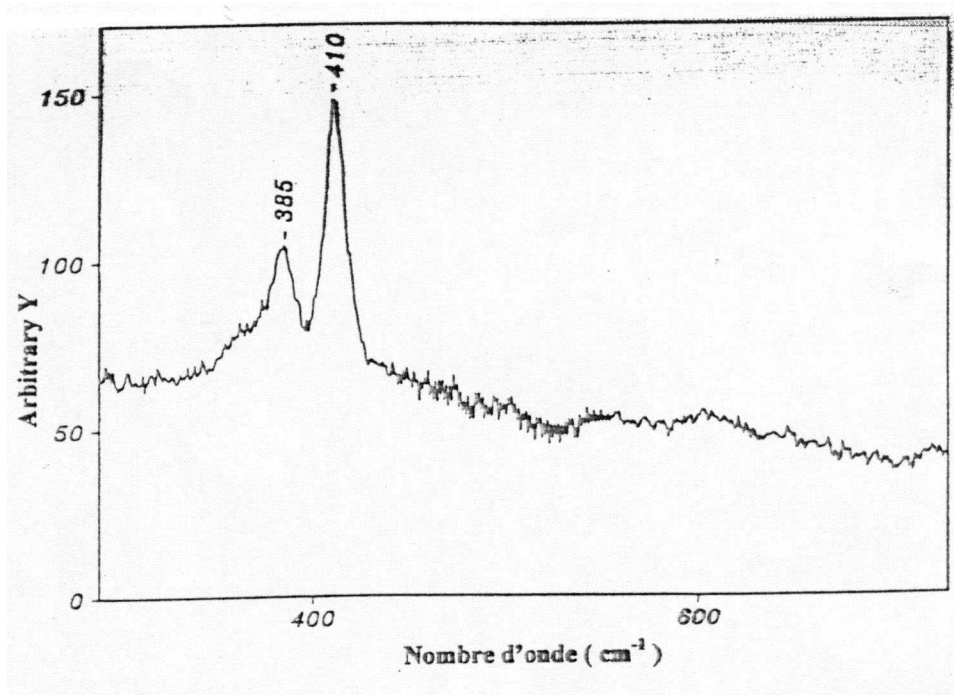


Figure 15 : Spectre Raman d'un film de  $\text{MoS}_2$  déposé sur acier.

Les modes de vibration du film  $\text{MoS}_2$  déposé sont en bon accord avec les valeurs tirées de la littérature. Le film possède donc bien une structure  $\text{MoS}_2$  hexagonale facilement mise en évidence par spectroscopie RAMAN.

Une analyse par microscopie électronique à transmission (TEM) d'un dépôt mince (environ 30 nm) réalisé sur une grille revêtue de carbone amorphe permet de compléter la caractérisation microstructurale du film (Figure 5 dans "Nature of super-lubricating  $\text{MoS}_2$  PVD coatings"). Les anneaux relatifs aux plans (002), (100) et (110) de la structure cristalline hexagonale apparaissent sur le diffractogramme. La présence de l'anneau (002) indique que la plupart des cristallites de taille nanométrique (typiquement 5 à 10 nm) ont leurs plans de base perpendiculaire à la surface. Les anneaux de diffraction (100) et (110) indiquent l'existence d'un "désordre azimutal", c'est-à-dire une distribution continue d'orientations des nanocristaux autour de l'axe c, axe perpendiculaire au plan de base (002).

Des analyses par diffraction des rayons X sous incidence rasante (GXRD) effectuées en collaboration avec S. Fayeulle de l'Ecole Centrale de Lyon confirment les résultats de microscopie électronique à transmission. Les spectres sont enregistrés avec un angle de  $0,6^\circ$ , proche de l'angle limite correspondant à une évanescence de l'onde incidente. Dans ces conditions, la sonde X renvoie une information en provenance d'une zone superficielle d'épaisseur de l'ordre de 150 nm. La figure 6 (dans "Nature of super-lubricating  $\text{MoS}_2$  PVD coatings") présente le spectre de diffraction d'un film mince de  $\text{MoS}_2$  de 120 nm d'épaisseur. La présence des raies (100) et (110) confirme que l'axe c de la majorité des cristallites est parallèle à la surface de l'échantillon. Par contre, l'absence de la raie de diffraction du plan de

base (002) indique que ces plans ne sont pas parallèles à la surface. Une raie diffuse et peu intense positionnée près de l'angle de diffraction des plans (103) appuie en faveur d'une distribution d'orientation à  $\pm 20^\circ$  de part et d'autre de la position correspondant à l'axe c parallèle à la surface.

Ces expériences permettent de conclure que les nanocristaux de MoS<sub>2</sub> ont, dans leur ensemble, leurs plans de base (002) orientés perpendiculairement à la surface, avec une distribution continue d'orientation autour de l'axe c (axe perpendiculaire au plan de base).

Les analyses par faisceaux d'ions complétées par d'autres techniques de caractérisation physico-chimique et structurale permettent de tirer les conclusions suivantes : les couches synthétisées au laboratoire sur le tribomètre ultravide analytique sont constituées de nanocristaux de bisulfure de molybdène, quasi-stœchiométriques et de haute pureté dont les plans de base (002) sont préférentiellement orientés perpendiculairement à la surface, avec une distribution d'orientations autour de l'axe c. La contamination en oxygène des couches " commerciales " est nettement supérieure.

### **Réalisation des tests tribologiques**

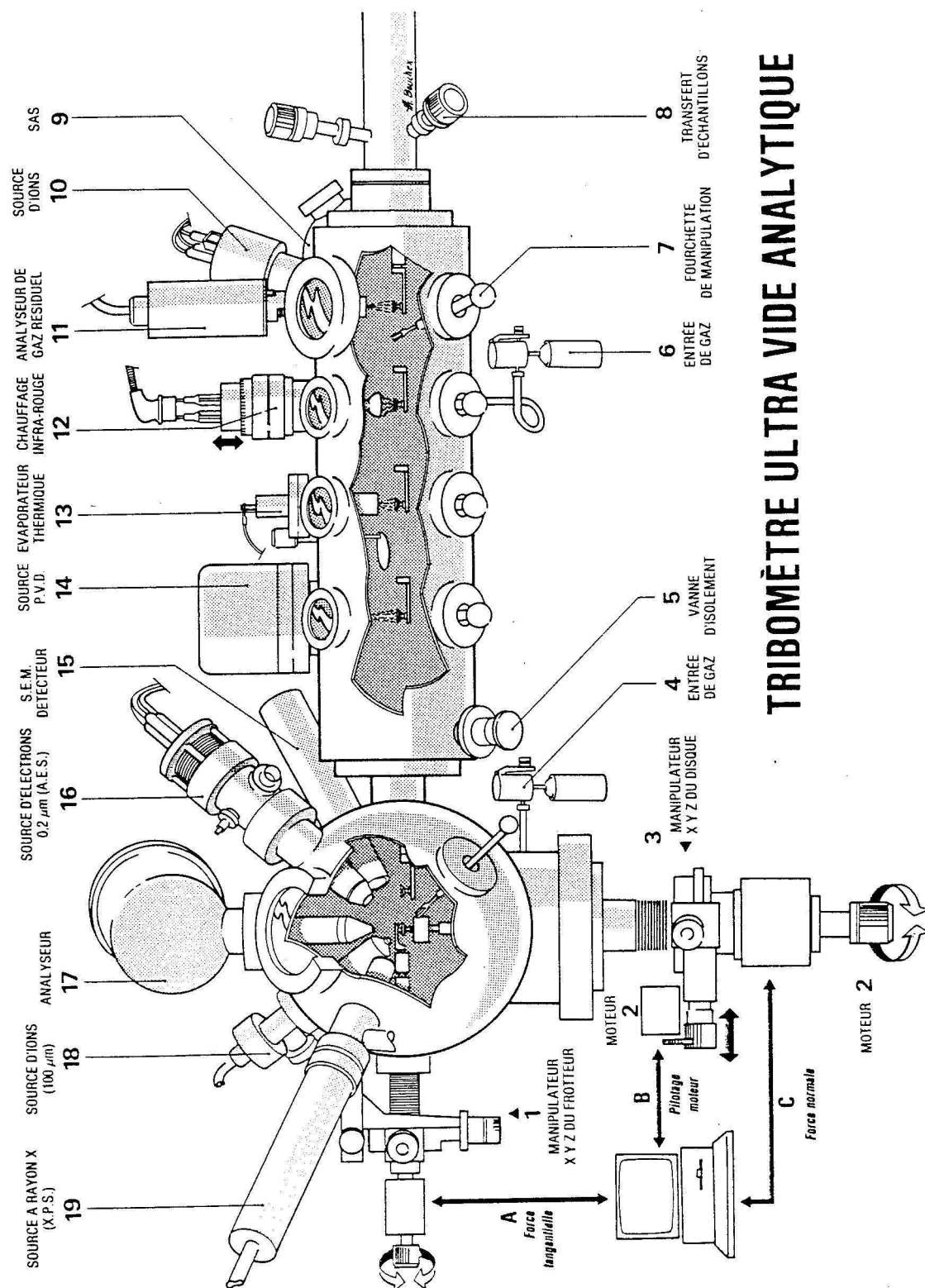
Une étude expérimentale a été menée sur le tribomètre analytique sous ultravide qui se trouve couplé à la chambre de préparation des dépôts (Figure 10). La couche mince de MoS<sub>2</sub> synthétisée est transférée, sans casser le vide, sur la machine de frottement de type pion/plan. Les paramètres tribologiques de la machine pion/plan étaient les suivants : à l'aide d'un pion hémisphérique en acier et de plusieurs films identiques de MoS<sub>2</sub> déposés sur un acier à roulement, nous avons réalisé des tests de 50 cycles avec une charge normale de 1,2 N, correspondant à une pression de contact moyenne de 0,4 GPa, une vitesse linéaire de 0,5 mm/s et une trace d'usure de 3 mm de longueur. La pression résiduelle dans la chambre était de 50 nPa.

L'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles (Figure 2a de [68]) montre un coefficient de frottement initial de 0,01 qui diminue de façon drastique pour atteindre, quelques cycles après, le domaine de l'ordre de 0,001, valeur extraordinairement faible.

A l'heure actuelle, les films produits au cours de réactions tribochimiques sont très souvent analysés à la fin des tests de frottement, lorsque les deux surfaces antagonistes ont été séparées et transférées dans une chambre d'analyse (analyses *ex situ*). Ces analyses sont entreprises sur la surface et/ou sur les débris d'usure ou encore sur le lubrifiant. Les puissantes techniques, aujourd'hui bien établies, telles que les spectroscopies de surface, peuvent nous apprendre beaucoup quand à la nature de ces films de surface. Le couplage de la tribologie et de la science des surfaces nous a conduit à développer un tribomètre ultravide analytique.

#### **a) Analyses *in situ* par tribométrie sous ultravide**

Un tribomètre sous ultravide, couplé à sa chambre de préparation, conçu au laboratoire par Thierry Le Mogne, constitue un instrument original et performant pour contrôler et détecter les effets chimiques lors d'une expérience de frottement. Un schéma (Figure 10) rappelle les différentes parties et les appareillages associés.



## TRIBOMÈTRE ULTRA VIDE ANALYTIQUE

Figure 10

Un sas d'introduction (9) permet d'engager les échantillons (pion et plan) dans la chambre de préparation, maintenue sous ultravide et équipée d'une lampe infrarouge (12) pour des traitements thermiques, d'un évaporateur thermique (13) et d'une source magnétron haute fréquence (14) pour la réalisation de dépôts par pulvérisation cathodique. Cette première chambre est directement reliée à une seconde, elle-même sous ultravide, équipée d'un dispositif de frottement alternatif, d'alimentations (4) en gaz réactifs contrôlés par des débitmètres massiques, d'une source d'électrons (16), d'une source d'ions (18), d'une source à rayons X (19), d'un spectromètre d'électrons (17) et d'un détecteur d'électrons secondaires (15). Il est ainsi possible d'analyser par spectroscopies de photoélectrons de rayons X (XPS) et d'électrons AUGER les échantillons introduits et d'en produire des images en électrons secondaires.

Le dispositif de frottement, intégré à la chambre sous ultravide, est de type pion/plan. C'est celui que nous avons utilisé pour réaliser les tests tribologiques effectués sur les couches minces de MoS<sub>2</sub> étudiées dans l'exemple précédent. Le coefficient de frottement moyen sur un cycle est calculé en divisant la force de frottement par la moyenne des mesures de charge normale enregistrées sur ce cycle.

### b) Analyses *in vivo* par tribométrie RAMAN

L'analyse *in vivo* de l'interface au cours du frottement est le rêve de tout tribologue. Cependant, elle exige que l'analyse soit suffisamment résolue dans l'espace pour être réalisée dans la zone de contact et qu'elle soit obtenue en temps réel au niveau de l'interface pendant le processus dynamique de frottement. Il y a plusieurs limitations à ce genre de mesures qui sont dues à la fois à la configuration du tribomètre et également aux performances de la technique analytique. L'une d'elle est l'utilisation de matériaux transparents afin que les radiations électromagnétiques puissent atteindre et sonder l'interface. L'étude de la variation de l'énergie du rayonnement par le système de détection peut se faire soit en mode de réflexion pour un faisceau laser, soit en mode de transmission pour des rayons X ou gamma (Figure 16).

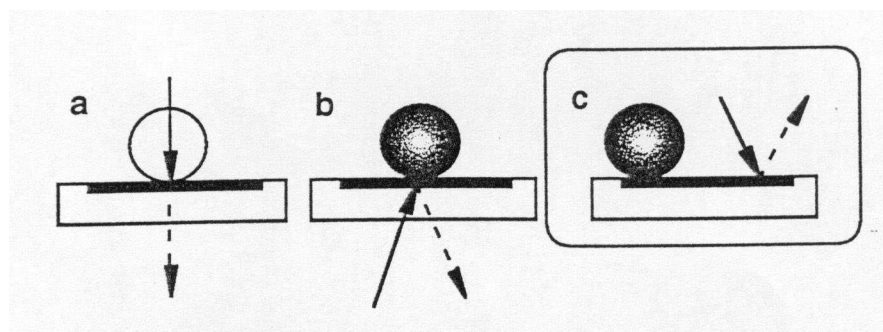


Figure 16 : Diagrammes schématiques montrant le principe de a) la tribométrie RAMAN *in vivo*, b) la tribométrie SAX *in vivo* (Spectroscopie d'Absorption de rayons X), c) la tribométrie analytique *in situ* sous ultravide.

Afin d'avoir accès au mode d'usure et aux mécanismes de dégradation de lubrifiants solides, j'ai mis au point au laboratoire la technique de tribométrie RAMAN par le couplage

d'un tribomètre et d'une microsonde RAMAN. Ce dispositif (Figure 16) nous permet de suivre à travers un hublot en saphir l'évolution de l'interface (transfert de matière, débris d'usure, formation de rouleaux) et d'acquérir des données de spectroscopie RAMAN. Nous pouvons ainsi décrire les transformations physico-chimiques et structurales des dépôts initiaux, induites par frottement. La microscopie RAMAN est une puissante technique d'analyse et de caractérisation. Le diamètre du spot du faisceau laser pouvant atteindre quelques micromètres, les analyses chimiques sont locales. Cette technique de microscopie possède bien sûr les avantages de la spectroscopie RAMAN. Par la détermination des vibrations caractéristiques des groupements fonctionnels, elle apporte des renseignements relatifs à l'aspect microstructural des matériaux et à la nature des liaisons chimiques. Par ailleurs, lors d'interactions avec d'autres agents chimiques, les fréquences, les intensités et les allures des signaux caractéristiques des vibrations sont modifiés. L'interprétation de ces modifications fournit des informations concernant la nature, la localisation et la force de l'interaction. D'autre part, le déplacement en fréquence des signaux peut révéler la taille des grains des composés ainsi que la présence de contrainte ou de désordre au sein du matériau. L'originalité de la technique de tribométrie RAMAN est d'effectuer simultanément des analyses physico-chimiques et tribologiques. Le développement de cet appareillage original m'a conduit à présenter des résultats concernant des films de fullerènes au 1994 Fall Meeting, Materials Research Society à Boston.

En effet, le carbone a toujours été un élément intéressant pour les applications tribologiques. Les molécules de  $C_{60}$  possèdent des propriétés uniques telles qu'une grande stabilité, une forte capacité de charge, une faible énergie de surface, de faibles liens intermoléculaires et une allure sphérique. D'autre part, des couches minces de fullerènes peuvent être facilement obtenues à partir de l'évaporation d'un solvant ou directement par sublimation sous vide de la poudre. Les fullerènes sont pour ces raisons de bons candidats à la lubrification solide. On ne connaît cependant que très peu de leur tribochimie. Nous avons honoré un contrat D.R.E.T entre le Groupe de Dynamique des Phases Condensées de l'Université de Montpellier (P. Bernier) et notre laboratoire sur cette thématique. Dans le cadre d'une participation au GDR 1019, nous avons également établi une collaboration avec le GDPC de Montpellier et le Laboratoire de Mécanique des Contacts de l'INSA de Lyon (Y. Berthier).

Des films minces de fullerène ont été déposés par sublimation d'une poudre de  $C_{60}$  à 450°C. Les analyses de tribométrie RAMAN ont été réalisées sur du  $C_{60}$  déposé sur un hublot de saphir en mouvement contre un dépôt de  $C_{60}$  sur acier. Les tests de frottement ont été effectués dans les conditions mécaniques suivantes : pression de contact moyenne : 45 MPa, rayon de contact : 100  $\mu\text{m}$ , force normale 1,6 N. Les spectres RAMAN des échantillons de fullerènes ont été enregistrés à l'air et à température ambiante sur un spectromètre micro-RAMAN. La zone de contact a été visualisée par un système vidéo et la faisceau laser argon (514 nm) a été focalisé en un spot de 1  $\mu\text{m}$  de diamètre sur l'échantillon. Compte tenu de la performance du détecteur du spectromètre utilisé et de la nature du dépôt étudié, des analyses *in vivo* en temps réel n'ont pas pu être réalisées. En effet, le temps d'analyse étant de 20 minutes, la vitesse de déplacement devrait être trop faible. Les spectres RAMAN ont donc été acquis alors qu'il n'y avait pas de mouvement.

La figure 17 présente une série de spectres RAMAN enregistrés avant, pendant et à la fin du test de frottement (le contact étant resté fermé). Avant le test, le spectre RAMAN (n°1) révèle la présence des pics caractéristiques des fullerènes, localisés à 1425  $\text{cm}^{-1}$ , 1459  $\text{cm}^{-1}$ , 1469  $\text{cm}^{-1}$  et 1570  $\text{cm}^{-1}$  en accord avec les fréquences mesurées pour de la poudre de  $C_{60}$  et une solution de  $C_{60}$  [69]. Après 15 minutes de frottement (470 cycles, spectre n°2), nous distinguons les mêmes raies RAMAN mais leurs intensités sont plus faibles. Par ailleurs, grâce à l'enregistrement vidéo, nous remarquons la présence de rouleaux à l'interface (Figure 18). Ceux-ci sont la preuve d'une dégradation du film de  $C_{60}$ . Le spectre n°3 correspond à

l'analyse RAMAN des rouleaux après 110 minutes de frottement (3470 cycles). Les pics caractéristiques du  $C_{60}$  ont disparu au bénéfice de deux bandes larges centrées aux environs de  $1430\text{ cm}^{-1}$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$  qui sont attribuées au carbone désordonné de type  $sp^2$ .

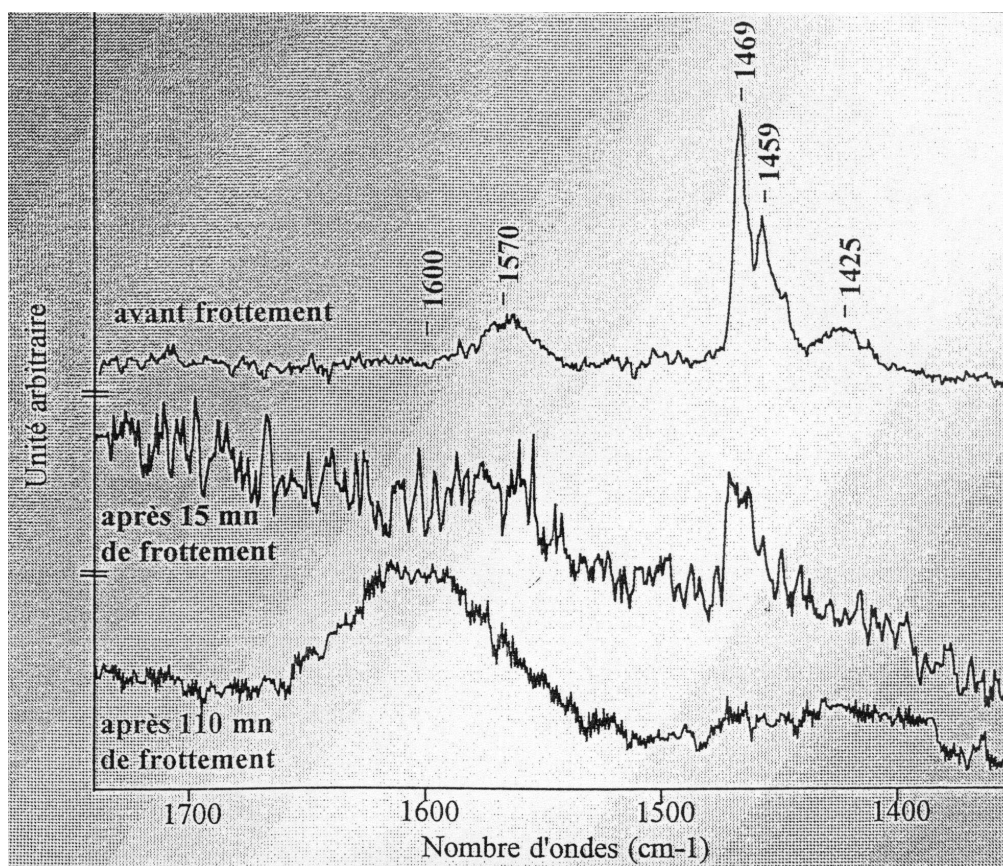


Figure 17 : Spectres RAMAN d'un film de  $C_{60}$  1) avant, 2) après 15 minutes, 3) après 110 minutes de frottement.

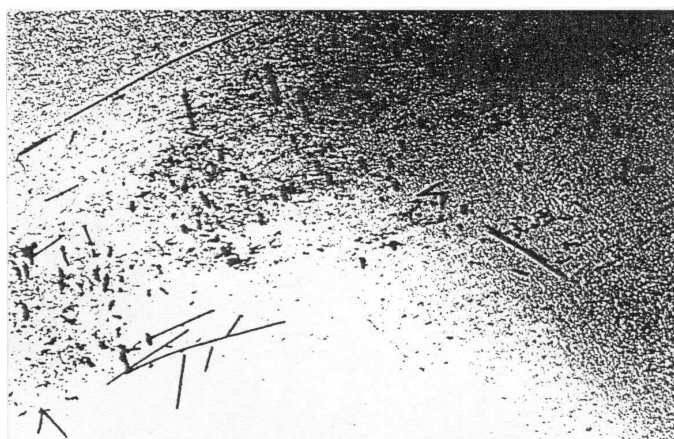


Figure 18 : Rouleaux de  $C_{60}$

Des corrélations entre le coefficient de frottement et la tribochimie du film lubrifiant de  $C_{60}$  ont pu être déduites de ces résultats expérimentaux : la formation des rouleaux induit la diminution du coefficient de frottement et la modification du film lubrifiant correspond à l'amorphisation des molécules de  $C_{60}$ .

## **2<sup>ème</sup> Partie**

### **Etude de la migration thermique des produits de fission molybdène et technétium dans les apatites**



## 1- Contexte de l'étude

A ma nomination comme Maître de Conférences à l'Université Claude Bernard de Lyon, j'ai intégré le groupe « Aval du Cycle Electronucléaire » de l'Institut de Physique Nucléaire. Cette équipe commençait alors une réorientation thématique tournée vers l'étude de la migration des produits de fission et actinides dans des matériaux barrières envisagés pour assurer la pérennité des sites de stockage géologiques. Ces recherches étaient effectuées dans le cadre du programme CNRS PACE (Programme sur l'Aval du Cycle Electronucléaire). Elles étaient coordonnées par les GDR PRACTIS ( Physico-chimie des actinides et autres radioéléments en solution et aux interfaces) et NOMADE (NOuveau MATériaux pour les DEchets) avec pour partenaires industriels l'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs) et EDF.

Dans ce contexte, à travers le co-encadrement de la thèse de Clotilde Gaillard (thèse soutenue le 15 novembre 2000), je me suis investie dans l'étude de la migration des produits de fission molybdène et technétium dans les apatites.

L'énergie nucléaire, comme les autres sources d'énergie et activités industrielles, doit s'inscrire dans une logique de développement durable. Compétitive, sûre, contribuant à la sécurité d'approvisionnement, permettant d'éviter l'épuisement de réserves de précieux combustibles fossiles et les émissions de gaz carbonique, elle a de nombreux atouts. Il lui reste à mettre en pratique un mode de gestion de la fin du cycle du combustible qui soit accepté par les citoyens, économique et sans danger pour l'environnement. La gestion des déchets constitue en matière nucléaire la préoccupation de l'opinion. Les déchets produits représentent une quantité faible, en France, moins de 1 kg par an et par habitant. Aujourd'hui, les scientifiques cherchent des solutions fiables à leurs modes de gestion.

### 1.1- Les différents types de déchets radioactifs

L'Agence pour l'Energie Nucléaire de l'OCDE définit les déchets radioactifs de la façon suivante [70]:

« est un déchet radioactif toute matière contenant des radionucléides en concentration supérieure aux valeurs que les autorités compétentes considèrent comme admissibles dans des matériaux propres à une utilisation sans contrôle et pour laquelle aucune utilisation n'est prévue ».

Tous les déchets radioactifs ne sont pas identiques. Ils sont classés suivant leur nature, leur niveau de radioactivité et la période radioactive des radionucléides les constituant.

Ainsi, l'ANDRA a opté pour le classement suivant :

#### Les déchets de très faible activité (TFA)

Ils proviennent essentiellement du démantèlement des installations nucléaires (250 000 m<sup>3</sup> d'ici 2020 [71]). Leur statut définitif est encore à l'étude, entre recyclage et décharge dédiée. Le CEA entrepose ces déchets à Cadarache, à raison d'une activité massique maximale de 100 Bq/g pour les émetteurs bêta-gamma et 10 Bq/g pour les émetteurs alpha.

#### Les déchets de faible activité (catégorie A)

Ils renferment principalement des émetteurs  $\beta$  et  $\gamma$  de période inférieure à 30 ans et présentent ainsi une nuisance faible ou moyenne qui devient négligeable au bout de 300 ans (10

périodes). Ils proviennent des installations nucléaires (gants, filtres, résines...) des laboratoires de recherche et des utilisateurs médicaux et industriels de radioéléments. Leur volume atteindrait d'ici 2020 quelque 500 000 m<sup>3</sup> soit près de 90 % du total des déchets nucléaires (correspondant aux catégories A+B+C). Ils sont stockés en France sur un site de stockage de surface, le Centre de l'Aube (le Centre de la Manche étant plein).

### Les déchets de **moyenne activité** (catégorie B)

Ils contiennent des actinides d'activité supérieure à 3700 Bq/g et de période supérieure à 30 ans mais sans dégagement important de chaleur. Ils proviennent principalement des usines du cycle du combustible. Ce sont des tronçons de gaines du combustible, des assemblages d'aiguilles de combustible ainsi que des boues issues des stations de traitement des effluents, stabilisées au sein de matrice en bitume ou à base de ciment. La quantité de ces déchets est évaluée à 60 000 m<sup>3</sup> en 2020. Ils font actuellement l'objet d'un entreposage provisoire.

### Les déchets de **haute activité** (catégorie C)

Ils contiennent des radioéléments  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  de période supérieure à 30 ans. Ils sont constitués de solutions de produits de fission et d'activation issues du traitement des combustibles usés et ne représenteront en 2020 qu'un volume cumulé d'environ 5000 m<sup>3</sup>. Actuellement vitrifiés, les déchets de haute activité font l'objet d'un entreposage provisoire. Dans le cas du stockage direct, les combustibles usés non retraités font également partie des déchets de catégorie C.

## **1.2 La « loi Bataille »**

En France, les recherches relatives à la gestion des déchets de haute activité et à vie longue s'inscrivent dans le cadre d'une loi, adoptée le 30 décembre 1991, la loi Bataille, qui précise trois axes de recherche, en donnant aux chercheurs 15 ans pour explorer ces voies, qui sont :

- la minimisation de la quantité et de la toxicité des déchets, par la **séparation** et la **transmutation**,
- le **conditionnement** et l'**entreposage** de longue durée,
- le **stockage géologique** profond.

## **1.3 Le stockage géologique**

La plupart des pays possédant une industrie électronucléaire significative ont étudié une solution durable de stockage de leurs déchets nucléaires de moyenne et haute activité à vie longue, que ceux-ci aient ou non été préalablement séparés de leurs matières fissiles récupérables. Le stockage en couches géologiques profondes a été mis en œuvre dans un seul pays, les Etats-Unis (site de Yucca Mountain dans le Nevada), mais plusieurs autres, en dehors de la France, le préparent ou l'envisagent. Une vingtaine de laboratoires souterrains visant à étudier in situ les conditions d'un tel stockage, dans l'argile, dans des structures cristallines ou salines ont été installés en Allemagne, en Belgique, au Canada, aux Etats-Unis, en France, en Hongrie, au Japon, en Suède et en Suisse ainsi qu'en République Tchèque.

La migration des radionucléides dans la biosphère dépend de différents paramètres tels que la température, les propriétés oxydo-réductrices du milieu ou/et la radioactivité ambiante. Non seulement ces facteurs conditionnent le processus de migration mis en jeu, mais également, ils génèrent une évolution du matériau. L'objectif de notre travail est de

déterminer les mécanismes physico-chimiques majeurs qui conditionnent le comportement à long terme des colis de déchets nucléaires. Pour cela, nous cherchons à définir des données, à partir d'expériences permettant l'étude de la migration à l'échelle de temps du laboratoire, dont l'extrapolation soit plausible à une échelle de temps de l'ordre du million voire du milliard d'années.

En France, depuis 1978, le verre borosilicaté est une matrice industrielle de référence pour conditionner les solutions de produits de fission issues du traitement des combustibles usés. Pour les procédés de séparation poussée, il est envisagé d'extraire du flux des déchets les actinides mineurs (neptunium, américium, curium) et certains produits de fission à vie longue (iode, césium, technétium). Les radionucléides à vie longue séparés sont sous une forme chimiquement pure et bien connue. Il est alors envisageable de les introduire dans une matrice qui leur soit spécifiquement bien adaptée. Les chercheurs développent donc des matrices spécifiques capables d'incorporer le radionucléide considéré dans leur structure et offrant des gains en performance par rapport aux conditionnements actuels. Les matrices de confinement présentent toutes les caractéristiques communes d'être des corps inorganiques susceptibles de supporter une dose cumulée de  $6.10^9$  grays, correspondant à environ  $10^6$  ans de stockage, et d'être obtenus par traitement thermique.

Parmi les espèces minérales étudiées citons la hollandite (de formule générale  $A_2B_8O_{16}$  où A est mono ou divalent et B a une valence comprise entre 2 et 5), la zirconolite (de formule générique  $Ca^{2+}Zr_x^{4+}Ti_{(3-x)}^{4+}O_7$  avec  $0,8 < x < 1,35$ ) et les apatites.

#### 1.4- Les apatites – matériau de stockage

Le terme apatite désigne une famille de composés de formule chimique  $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$  où Me représente un cation divalent ( $Ca^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ...),  $XO_4$  un anion trivalent ( $PO_4^{3-}$ ,  $VO_4^{3-}$ ...) et Y un anion monovalent ( $F^-$ ,  $OH^-$ ...). Les apatites cristallisent toutes dans un système hexagonal. Les apatites naturelles, généralement  $Ca_{10}(PO_4)_6(F, OH, Cl)_2$  présentent une durabilité chimique élevée en milieu aqueux faiblement alcalin. Elles sont stables thermiquement et résistantes aux dégâts d'irradiation. C'est en particulier suite à la découverte en 1972, puis à l'étude du site d'Oklo au Gabon [72] que de telles caractéristiques ont pu être mises en évidence. En effet, le gisement d'Oklo a été le siège de réactions nucléaires de fission en chaîne. Seize zones de réaction, dont six situées en profondeur ont été révélées. Ces dernières, en raison de leur confinement pendant deux milliards d'années au sein d'un système géologique, représentent l'une des meilleures analogies de ce que peut être l'évolution, sur une très longue durée, d'un stockage de déchets radioactifs en milieu géologique profond. De nombreux travaux ont donc été entrepris afin de fournir des renseignements précieux sur le conditionnement géologique des déchets radioactifs dans les apatites.

Ainsi, il a été montré que des cristaux d'apatites retrouvés sur certaines zones de réaction avaient cristallisé pendant les réactions nucléaires, incorporant dans leur structure ou sous forme d'inclusions, des éléments tels que l'uranium, le vanadium, l'iode, le strontium, les terres rares légères, le molybdène ou le plutonium [73]. Les apatites se sont comportées en véritable matrice de confinement sur des temps géologiques, d'où l'idée de les étudier et de les utiliser comme matériau de stockage des déchets de haute activité. D'autres travaux [74] ayant également montré de bonnes capacités de rétention des apatites vis-à-vis des actinides, nous nous sommes intéressés au comportement des produits de fission dans l'apatite. Le choix de ce matériau cristallin repose sur ses propriétés structurales et physico-chimiques.

A l'heure actuelle, deux autres utilisations potentielles sont également à l'étude : comme matériau de bourrage et comme constituant des barrières ouvragées.

### 1.5- Le produit de fission $^{99}\text{Tc}$

Comme nous venons de le voir, en 2006, il sera possible de décider d'extraire, au - delà du plutonium et de l'uranium comme cela se pratique aujourd'hui à La Hague, l'américium, le curium et le neptunium, c'est-à-dire tous les actinides émetteurs alpha qui présentent une très forte radiotoxicité. Débarrassés de ces derniers, les déchets perdent beaucoup plus vite leur charge thermique et radiotoxique : en quelques centaines d'années, cette dernière redescend au niveau de celle de l'uranium minier initial. Restent quelques produits de fission à vie très longue comme l'iode 129, le césium 135 et le technétium 99. Trois éléments importants à cause de leur mobilité chimique et de leur abondance dans le combustible utilisé.

Le C.E.A. mène différents travaux sur les apatites et en particulier, pour le conditionnement (outre des actinides mineurs trivalents) de l'iode et du césium. Une céramique composite dont le cœur est constitué de l'iodo-apatite  $\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_{4,8}(\text{PO}_4)_{1,2}\text{I}_2$  donne aujourd'hui de bons résultats quant à sa résistance à l'altération aqueuse. L'insertion du césium dans la structure apatite est également examinée. Les calculs de l'énergie de réseau par modélisation atomistique *ab-initio* indiquent une forte affinité de  $\text{Cs}^+$  pour les apatites entièrement phosphatées telles que  $\text{Ca}_8\text{NdCs}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ .

Notre intérêt s'est porté sur l'étude du  $^{99}\text{Tc}$ . La masse 99 est produite dans 6 % des fissions. Ainsi, après trois années de fonctionnement en centrale, on retrouve dans le combustible EDF usagé,  $810 \text{ g.t}^{-1}$  de technétium [70]. D'autre part, 100 % du technétium formé par fission est sous la forme de l'isotope 99, émetteur  $\beta^-$ , de longue période (210 000 ans). Son danger réside dans sa grande mobilité, due à la forme chimique sous laquelle il se trouve généralement : l'anion pertechnétate  $\text{TcO}_4^-$ . Chez l'homme, cet anion se fixe sur la glande thyroïdienne. Cette propriété est d'ailleurs utilisée en médecine nucléaire pour réaliser de l'imagerie médicale.

D'autre part, au bout de 20 000 ans, l'activité du  $^{99}\text{Tc}$  deviendra supérieure à l'activité cumulée des émetteurs alpha [75].

Le technétium est présent dans le combustible utilisé sous la forme d'inclusions métalliques. Actuellement, le technétium est mélangé aux autres produits de fission qui sont ensuite vitrifiés. Cependant, des études ont montré qu'il était possible de l'extraire et qu'il était également particulièrement apte à la transmutation. Après capture d'un neutron par le  $^{99}\text{Tc}$ , donnant du  $^{100}\text{Tc}$ , et désexcitation instantanée du noyau composé par émission de rayonnement gamma, le  $^{100}\text{Tc}$  décroît par émission  $\beta^-$  avec une période de 15,8 secondes vers le ruthénium 100 qui est stable. Un programme de mesure, entrepris pour déterminer les sections efficaces de capture neutronique par le  $^{99}\text{Tc}$  dans le domaine des résonances, donne aujourd'hui des résultats encourageants. Cependant, le rendement de transmutation du  $^{99}\text{Tc}$  reste inférieur à 100%.

Les études que nous avons réalisées avaient pour but de tester les propriétés de rétention de l'apatite, sous traitement thermique, vis-à-vis du technétium lequel conduit, dans certaines conditions, à la formation d'oxydes volatils.

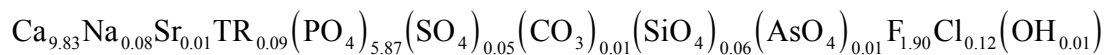
## 2- Démarche expérimentale

### 2.1- Préparation de la matrice apatitique

Afin de mettre en évidence l'influence de la porosité de la matrice hôte sur la migration du technétium (paragraphe 6), nous avons choisi d'effectuer notre étude sur 3 types de matériaux :

- Des cristaux de fluoroapatite pour lesquels le taux de densification est de 100%.

Nos échantillons proviennent du gisement de Durango au Mexique. La fluoroapatite (Figure 19) a été choisie en tant que matériau modèle, afin de mieux appréhender les études sur un matériau polycristallin plus complexe qu'est l'hydroxyapatite. Sa formule chimique est :



où TR représente une terre rare.

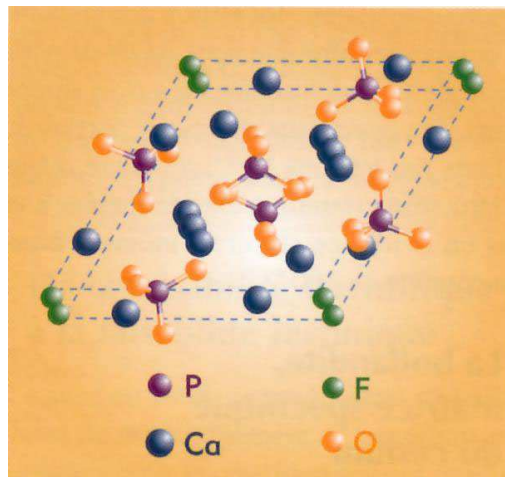


Figure 19 : Projection sur le plan de base de la maille hexagonale de l'apatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  (figure extraite des Clefs du cea N°46).

- Des échantillons d'hydroxyapatite frittés dont le taux de densification est compris entre 71,5 et 74 %.

Ces pastilles ont été synthétisées au laboratoire de « Sciences des Procédés Céramiques et de Traitement de Surface » à l'Université de Limoges. Le frittage permet, par rapport au pastillage, de diminuer la densité de joints de grains dans la matrice hôte.

- Des pastilles d'hydroxyapatite dont le taux de porosité est important et estimé à 50 %.
- L'hydroxyapatite industrielle commercialisée par la société Bio-Rad, référencée « DNA grade Bio-gel HTP » a été choisie comme référence au sein des équipes du GDR PRACTIS travaillant sur les apatites. Elle se présente sous la forme d'une poudre de granulométrie comprise entre 30 et 75  $\mu\text{m}$ .

Sa particularité est de contenir une certaine quantité de sodium et d'être légèrement déficiente en  $\text{Ca}^{2+}$ . Pour compenser cela, elle possède une légère quantité d'anions  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Sa formule exacte est la suivante [76] :



Afin d'effectuer nos expériences, cette apatite a été conditionnée sous forme de pastilles de treize millimètres de diamètre, à l'aide d'une presse hydraulique, sous une pression de cinq tonnes par  $\text{cm}^2$ , soit 0,4 GPa.

## **2.2- Introduction d'isotopes stables ou radioactifs par implantation ionique**

Comme nous l'avons vu au paragraphe 1.1 de la première partie, l'implantation ionique permet d'introduire pratiquement tous les éléments existants, dans tout type de matrice. La détermination, à l'aide du code de calcul SRIM [3], de l'énergie et de la dose d'implantation permet de fixer et de contrôler précisément et respectivement la profondeur ainsi que la concentration de l'élément implanté.

Les implantations ioniques ont été effectuées à l'aide des deux implantateurs-séparateurs d'isotopes de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon. Leurs tensions d'accélération sont différentes : de 10 à 120 kV pour l'un et de 60 à 400 kV pour l'autre. La gamme d'énergie de chaque implantateur peut être étendue en utilisant des faisceaux d'ions multichargés.

Afin de limiter les problèmes de radioprotection, nous avons étudié le comportement du technétium via le rhénium ( $^{187}\text{Re}$ ), son homologue chimique stable, et le molybdène ( $^{98}\text{Mo}$ ), de masse proche de celle du technétium. Le molybdène est également le père du technétium dans la filiation  $^{99}\text{Mo} - ^{99}\text{Tc}$ . Afin de comprendre les mécanismes de migration de ces deux éléments, nous avons effectué une étude séparée sur les isotopes stables molybdène et rhénium. Dans ce mémoire ne seront développés que les travaux relatifs au molybdène.

### **Implantation ionique d'éléments stables**

Nous avons implanté deux éléments : le molybdène et le rhénium. Le tableau 2 regroupe les conditions d'implantation choisies et les valeurs de parcours et de dispersion résultants, calculés avec SRIM.

Nous avons fixé les conditions d'implantation en fonction de la technique d'analyse employée pour caractériser nos échantillons et également, pour limiter la concentration maximale de l'espèce implantée et ainsi gérer les déplacements par atome :

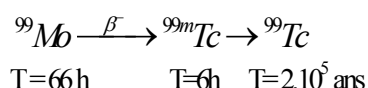
- Pour la RBS, nous avons implanté les éléments étudiés à une énergie telle que leur parcours soit du même ordre de grandeur. Une dose de  $1 \cdot 10^{16}$  at  $\text{cm}^2$  permet d'avoir une sensibilité suffisante pour cette technique.
- L'XPS est une technique sondant l'extrême surface des échantillons. Nous avons donc implanté le molybdène et le rhénium à des énergies plus faibles.
- De par la sensibilité de la spectrométrie d'absorption X, nous avons dû augmenter les doses implantées de molybdène et de rhénium. Afin d'éviter une accumulation trop importante à la surface et une abrasion excessive de nos échantillons, nous avons augmenté en conséquence l'énergie d'implantation.

Isotope implanté	Molybdène 98			Rhénium 187		
Energie d'implantation (keV)	30	120	250	40	200	400
Dose d'implantation (at.cm <sup>-2</sup> )	1.10 <sup>16</sup>	1.10 <sup>16</sup>	5.10 <sup>16</sup>	1.10 <sup>16</sup>	1.10 <sup>16</sup>	2,5.10 <sup>16</sup>
Rp (nm)	17	49	92	18	54	92
σ (nm)	5	15	26	4	12	21
Analyse couplée à l'implantation	XPS	RBS	XANES	XPS	RBS	XANES

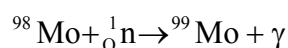
Tableau 2 : Conditions d'implantation du molybdène et du rhénium stables

### Implantation ionique de la filiation <sup>99</sup>Mo - <sup>99</sup>Tc

Le molybdène 99, de période 66 heures, se désintègre par émission β<sup>-</sup> pour donner du technétium 99 :



L'isotope 99 du molybdène a été produit par irradiation neutronique d'une feuille de molybdène métal pure à 99,9 %. Par activation avec des neutrons thermiques, le molybdène 98, d'abondance isotopique de 24%, produit du molybdène 99, la section efficace de cette réaction étant de 0,14 barn.



Cette irradiation a eu lieu, pendant trois jours, sur le réacteur Orphée du Laboratoire Pierre Sûe (CEA Saclay), produisant un flux de 2,3.10<sup>13</sup> neutrons thermalisés par seconde.

L'implantation du <sup>99</sup>Mo et du <sup>99m</sup>Tc a été effectuée à partir de la feuille irradiée. Ces deux isotopes ayant la même masse, ils sont implantés simultanément. Les activités implantées sur chaque échantillon étaient d'environ 40 000 Bq pour le <sup>99</sup>Mo et 25 000 Bq pour le <sup>99m</sup>Tc, correspondant à des doses implantées de l'ordre de 10<sup>10</sup> at cm<sup>-2</sup> en <sup>99</sup>Mo et de 10<sup>9</sup> at cm<sup>-2</sup> en <sup>99m</sup>Tc. Nous donnons dans le tableau 3 un récapitulatif des conditions d'implantation de la filiation <sup>99</sup>Mo - <sup>99</sup>Tc.

Les études menées sur le site d'Oklo ont montré que la résistance à l'irradiation de l'apatite est liée à son réseau cristallin qui a la propriété de se restructurer sous l'effet de la chaleur. Ce mécanisme d'auto-guérison des défauts a la particularité de se produire à basse température, dès 60°C [77]. Aussi, avant d'étudier le processus de migration, avons nous pris soin de recuire à basse température les apatites implantées.

Radioélément	Energie d'implantation (keV)	Rp (nm)	$\sigma$ (nm)	Dose (at cm <sup>-2</sup> )
<sup>99</sup> Mo	100	42	13	10 <sup>10</sup>
<sup>99</sup> Tc	100	42	13	10 <sup>9</sup>

*Tableau 3 : Conditions d'implantation de la filiation <sup>99</sup>Mo - <sup>99</sup>Tc*

### 2.3- Traitement thermique

Après implantation, les échantillons ont été recuits sous différentes conditions pour accélérer le processus de migration. La température (300 - 550°C pour l'hydroxyapatite et 650°-750°C pour la fluoroapatite) et la durée ont été ajustées afin de ne pas modifier la forme cristallographique des apatites. D'autre part, la formation d'oxydes volatils pouvant être responsable du relâchement du technétium, nous avons apporté une attention toute particulière à la valeur de la pression partielle d'oxygène en réalisant les recuits :

- sous flux d'air,
- sous vide primaire (10<sup>-2</sup> mbar),
- sous vide secondaire (10<sup>-6</sup> mbar).

### 2.4- Modélisation du processus de migration

Nous avons modélisé l'évolution des profils de distribution, observés par méthode nucléaire d'analyse, au cours du temps en considérant les trois phénomènes suivants : une diffusion, une perte de matière et une force de transport. De cette modélisation numérique, nous en avons déduit des coefficients de diffusion et des énergies d'activation dans le cas où le processus de diffusion prédomine et des constantes de vitesse de perte lorsque le phénomène de relâchement est prédominant.

Ces données peuvent être utilisées dans des modélisations de l'évolution du stockage à long terme.

Dans ce manuscrit, j'ai choisi de présenter plus en détails :

- la modélisation de l'évolution des profils de distribution,
- l'indépendance de la teneur en molybdène vis-à-vis du mécanisme de diffusion dans un monocristal de fluoroapatite,
- les réactions aux interfaces solide/air en traitant tout particulièrement le cas de l'hydroxyapatite polycristalline,
- l'influence de la porosité.

Une synthèse de l'ensemble de ces travaux conclura cette seconde partie.



### 3- Modélisation de l'évolution des profils de distribution

#### 3.1- Formalisme [78]

Ce travail a fait l'objet d'une collaboration avec Philippe Sainsot de l'INSA de Lyon.

Nous avons modélisé les variations de concentration des particules d'une espèce dans une matrice. Dans notre étude, les espèces étudiées sont implantées dans le matériau à une profondeur et avec une distribution connues. Les variations de cette distribution que nous observons par RBS sont exprimées en fonction de la profondeur  $x$ , normale à la surface. Nous pouvons par conséquent nous limiter à un modèle unidimensionnel.

Soit  $C(x,t)$  la concentration en pourcentage atomique à une profondeur  $x$  et un temps  $t$ .

En présence d'un gradient de concentration  $\frac{\partial C(x,t)}{\partial x}$ , il y a déplacement des atomes des fortes concentrations vers les faibles concentrations. Lorsque ce gradient est faible, il s'établit un courant  $J$  qui lui est directement proportionnel. C'est la première loi de Fick :

$$J = -D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \quad (1)$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion, qui sera supposé indépendant de la profondeur et du temps dans tout ce qui suit. D'après l'équation ci-dessus, on constate donc que l'effet du courant  $J$  est de diminuer les variations de concentration dans le milieu, et ce, d'autant plus que le coefficient de diffusion  $D$  est important. Du point de vue expérimental, ce dernier a été déterminé pour différentes durées de recuits et la valeur  $D$  est en réalité la moyenne des valeurs trouvées à chaque pas de recuit.

Par ailleurs, le phénomène de diffusion n'est pas seul responsable du mouvement des particules dans le milieu. En effet, au-delà d'un gradient de concentration évoqué dans le paragraphe précédent, il est possible d'avoir une force extérieure, dite force de transport, sous l'effet de laquelle les atomes se déplacent dans une direction privilégiée (ici  $x$ ) avec une vitesse  $U_x$ . Ainsi, par ce transport, le nombre d'atomes qui traversent une surface  $dS$  pendant un temps  $dt$  est alors donné par :  $U_x dS C(x,t) dt$ . D'un point de vue général, l'effet d'une force est de décaler les profils dans le sens de la vitesse. Suivant les cas, elle peut avoir pour origine, un gradient de potentiel électrique, de contrainte ou de température [78]. En ce qui nous concerne, elle provient d'un gradient de potentiel chimique dans l'échantillon.

Enfin, un terme de perte peut être introduit, traduisant la volatilisation instantanée de l'espèce considérée, à une « vitesse »  $k$  que l'on supposera constante.  $k$  est défini en écrivant que le nombre d'atomes perdus dans l'élément de volume  $dV = dS dx$ , pendant un temps  $dt$ , est :  $k C(x,t) dV dt$ . Ce terme de perte est proportionnel à la concentration de l'espèce. En effet, nous avons montré au cours de nos expériences qu'il est lié à la formation, par oxydation, d'espèces volatiles.

Nous avons donc vu que la variation de la concentration  $C$  au cours du temps peut-être liée à trois phénomènes : la diffusion, la perte de matière et le transport. Pour la suite, par commodité, nous noterons  $C$  la concentration  $C(x,t)$ .

En établissant le bilan de matière sur l'élément de volume  $dV$ , on peut alors écrire, avec les notations de la figure 20 ( $Q_x$  représente la quantité de matière qui entre dans le volume élémentaire en  $x$ ) :

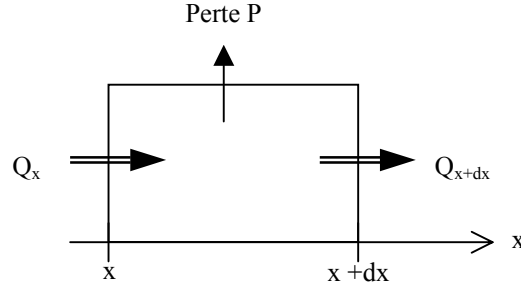


Figure 20 : Représentation schématique du bilan de matière à travers un cylindre de longueur  $dx$  et de section  $dS$ .

$$\frac{\partial C}{\partial t} dV dt = Q_x - Q_{x+dx} - \text{perte} \quad (2)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} dV dt = -\frac{\partial}{\partial x}(Q_x) dx - \text{perte} \quad (3)$$

Soit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) - U_x \frac{\partial C}{\partial x} - kC \quad (4)$$

En prenant une vitesse de transport vers la surface  $U_x = -U$ , on obtient donc puisque  $D$  est constant, l'équation finale régissant l'évolution de la concentration de nos espèces dans la matrice :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + U \frac{\partial C}{\partial x} - kC \quad (5)$$

Notons que dans le cas simple où il n'y a qu'un processus de diffusion, on retrouve la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}$$

L'équation (5) sert de base à l'interprétation de nos résultats. Pour la résoudre, nous devons imposer des conditions aux limites compatibles avec l'expérimentation, à savoir que, par exemple la concentration en surface de l'échantillon  $C(0, t)$  vérifie :

$$D \frac{\partial C(0,t)}{\partial x} = K C(0,t)$$

où  $K$  représente la transparence de surface.

Si  $K$  est nul, alors  $\frac{\partial C(0,t)}{\partial x}$  est nul. En l'absence d'effet de transport, le flux de surface

devient nul et il en résulte qu'il n'y a pas de perte de matière, mais une accumulation de celle-ci à la surface. Au contraire, si la transparence devient très grande, la concentration de surface tend vers zéro et il y a perte de matière. Dans notre étude, l'expérimentation montre que nous sommes dans cette dernière configuration. Enfin, la matrice sera considérée comme un solide semi-infini. Mathématiquement, nous aurons donc :  $C(x=+\infty, t) = 0$ .

Pour résoudre l'équation différentielle, il est également nécessaire de définir une condition initiale. Dans notre cas, la condition initiale sera la distribution de notre élément après implantation. Elle est représentée par une fonction gaussienne définie par une profondeur moyenne  $R$  et une largeur de distribution  $\sigma$ .

$$C(x,t)=C_0 \exp\left(-\frac{(x-R)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (6)$$

### 3.2- Extraction des coefficients de diffusion

Afin de normaliser notre analyse, nous passons en variables réduites [79] :

$$\bar{C} = \frac{C(x,t)}{C_0} \quad \bar{x} = \frac{x}{\sigma} \quad \bar{R} = \frac{R}{\sigma}$$

La distribution initiale décrite dans l'équation (6) devient alors :

$$\bar{C} = \exp\left(-\frac{(\bar{x}-\bar{R})^2}{2}\right) \quad (7)$$

De même, l'équation (5) devient :

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{t}} = \frac{D}{\sigma^2} \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{x}^2} + \frac{U}{\sigma} \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{x}} - k \bar{C} \quad (8)$$

L'adimensionnement sur le temps est de la forme  $\bar{t} = \frac{t}{\tau}$ . L'équation (8) devient du type :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{t}} &= \frac{\tau D}{\sigma^2} \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{x}^2} + \frac{\tau U}{\sigma} \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{x}} - k \tau \bar{C} \\ \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{t}} &= A \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{x}^2} + E \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{x}} - B \bar{C} \end{aligned} \quad (9)$$

$\bar{t}$  est le temps sans dimension nécessaire pour superposer le profil simulé sur le profil expérimental. Sa détermination doit être guidée par le comportement prédominant de l'élément étudié (diffusion, transport ou perte de matière).  $\tau$  est le temps caractéristique de l'expérience. Pour le fixer, nous devons considérer trois cas :

- la diffusion est le phénomène prépondérant.

Cela revient à fixer  $A = 1$ . En effet, dans ce cas, la relation entre le temps  $\tau$  et le carré de la distance moyenne parcourue (donnée ici par  $\sigma^2$ ) est l'analogue de la relation d'Einstein de la diffusion :  $\tau = \frac{\sigma^2}{D}$ . Dans ce cas, on a alors :  $E = \frac{U\sigma}{D}$  et  $B = \frac{k\sigma^2}{D}$ .

- le transport de matière est prépondérant.

Nous fixons  $E = 1$ , ce qui veut dire que  $\tau = \frac{\sigma}{U}$ . Dans ce cas,  $A = \frac{D}{\sigma U}$  et  $B = \frac{k \sigma}{U}$ .

- la perte de matière est prépondérante.

Nous fixons  $B=1$ , ce qui revient à poser  $\tau = \frac{1}{k}$ . Dans ce cas,  $A = \frac{D}{\sigma^2 k}$  et  $E = \frac{U}{k \sigma}$ .

La figure suivante représente l'évolution d'une gaussienne sous l'effet isolé de chacun de ces trois processus : diffusion, force de transport et perte de matière.

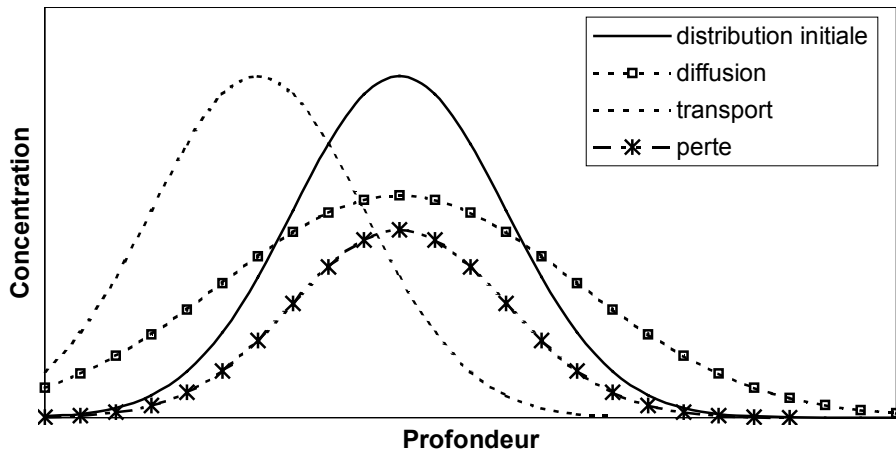


Figure 21 : Représentation schématique de l'effet d'une diffusion, d'une force de transport ou d'une perte de matière sur l'allure d'une distribution gaussienne.

En pratique, pour modéliser les différentes évolutions des distributions observées, nous avons fait intervenir le processus de diffusion seule, une diffusion couplée à une perte de matière et une force de transport couplée à une diffusion et à une perte de matière.

La solution numérique de l'équation (9) découle d'une résolution par la méthode des différences finies selon un schéma explicite. Pour cela, nous divisons l'axe des  $x$  en une série d'intervalles  $\Delta X$  et le temps en une suite d'intervalles  $\Delta \bar{t}$ . Ainsi, les coordonnées d'un point dans l'espace  $(X, \bar{t})$  peuvent s'écrire :  $(i\Delta X, n\Delta \bar{t})$  où  $i$  et  $n$  sont des entiers. La concentration de l'espèce étudiée à une profondeur  $i\Delta X$  et au temps  $n\Delta \bar{t}$  sera notée  $C_i^n$ .

On obtient l'expression des termes de l'équation (9) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{t}} = \frac{\bar{C}_i^{n+1} - \bar{C}_i^n}{\Delta \bar{t}} \\ \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{x}^2} = \frac{\bar{C}_{i+1}^n - 2\bar{C}_i^n + \bar{C}_{i-1}^n}{\Delta X^2} \\ \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{x}} = \frac{\bar{C}_{i+1}^n - \bar{C}_{i-1}^n}{2\Delta X} \\ \bar{C} = \bar{C}_i^n \end{array} \right. \quad (10)$$

On pose :  $r = \frac{\Delta \bar{t}}{2\Delta X}$  et on obtient :

$$\bar{C}_i^{n+1} = \bar{C}_i^n (1 - B \Delta \bar{t}) + r E (\bar{C}_{i+1}^n - \bar{C}_{i-1}^n) + \left( \frac{2rA}{\Delta X} \right) (\bar{C}_{i-1}^n - 2\bar{C}_i^n + \bar{C}_{i+1}^n) \quad (11)$$

Il est nécessaire pour la convergence du calcul que  $r$  soit inférieur à  $\frac{\Delta X}{4}$ . L'ajustement est effectué en déterminant les paramètres  $A$ ,  $E$  et  $B$ , représentant les « poids » respectifs de la diffusion, du transport vers la surface et de la perte.

## 4- Indépendance de la teneur en molybdène vis-à-vis du mécanisme de diffusion dans un monocristal de fluoroapatite

Dans le but d'étudier le comportement thermique du produit de fission  $^{99}\text{Tc}$  dans l'apatite, nous avons effectué une étude séparée sur des isotopes stables de molybdène et de rhénium ; les travaux relatifs à ce dernier n'étant pas présentés dans ce mémoire. Les éléments stables étant introduits à une teneur pondérale et les isotopes radioactifs à l'état de trace, nous avons comparé l'évolution de l'espèce diffusante lors de recuits sous air dans un monocristal de fluoroapatite. Nous avons choisi de mener notre étude sur le molybdène en utilisant le molybdène 98 stable dont la masse atomique est proche de celle du technétium et le molybdène 99, père du technétium 99. Nous avons donc implanté :

- d'une part, la filiation  $^{99}\text{Mo}$  -  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ,
- et d'autre part, le molybdène stable 98.

### 4.1- Comportement du molybdène stable présent à une teneur pondérale

Dans le but de comprendre les mécanismes de migration mis en jeu, nous avons entrepris une étude basée sur le couplage implantation ionique d'ions molybdène stables et mesure de l'évolution des profils de distribution par RBS.

Nous avons implanté le molybdène 98 à une énergie de 120 keV et à une dose de  $10^{16}$  atomes par  $\text{cm}^2$ . La distribution obtenue est caractérisée par un parcours projeté de 49 nm et un écart type de 15 nm (Tableau 2 - calcul SRIM). Dans ces conditions, **la concentration maximale est de 3 % atomique de molybdène.**

Les échantillons de fluoroapatite ont ensuite été recuits sous air, à des températures comprises entre 650 et 750°C. Entre chaque pas de recuit, les échantillons ont été analysés par RBS. Nous avons utilisé des particules alpha d'énergie 1,5 MeV, permettant une bonne séparation en masse du molybdène et de la matrice d'apatite. La figure 22 représente l'évolution des profils de molybdène pour trois températures de recuit : 600, 700 et 750°C.

On observe tout d'abord qu'après implantation, la distribution obtenue est caractérisée par un parcours supérieur au parcours théorique (60 nm au lieu de 49 nm). Un tel écart, couramment observé dans le cas d'implantation dans un monocristal, est dû à la canalisation des espèces implantées.

L'évolution des profils de distribution est caractéristique d'une diffusion : élargissement de la gaussienne et diminution de la concentration maximale. De plus, l'intégration des profils de distribution pour chaque pas de recuit montre un relâchement du molybdène. L'évolution de cette perte est représentée sur la figure 23. On remarque qu'elle est linéaire avec le temps de recuit.

- A 650°C, le processus dominant est la diffusion, aucune perte n'est mesurable.
- A 700 et 750°C, les élargissements liés à la diffusion sont toujours observables mais le fait dominant est un relâchement très important durant le premier recuit.

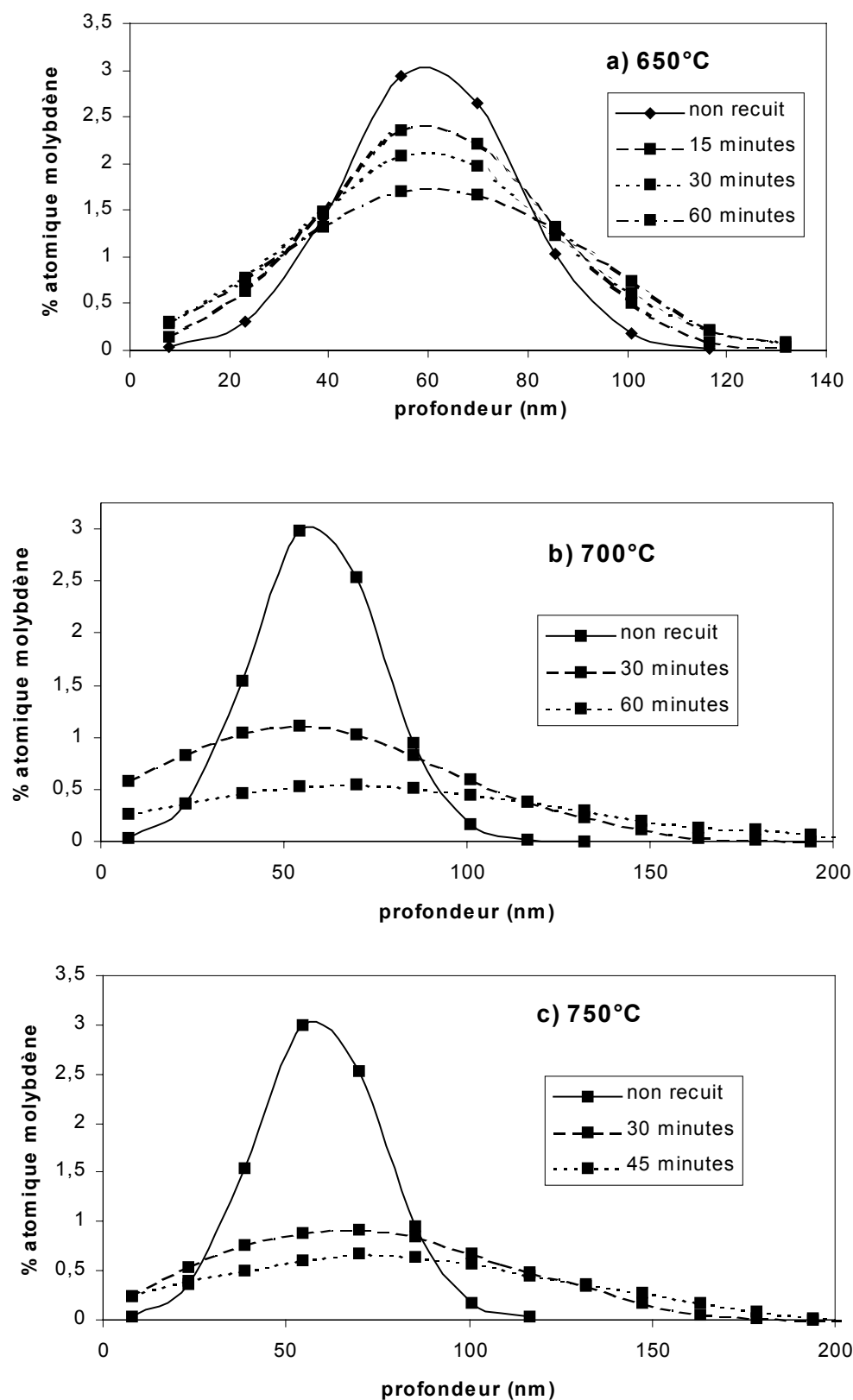


Figure 22 : Evolution des profils de concentration du molybdène dans la fluoroapatite en fonction du temps de recuit à : a) 650°C, b) 700°C et c) 750°C. Les traits sont pour guider l'œil.

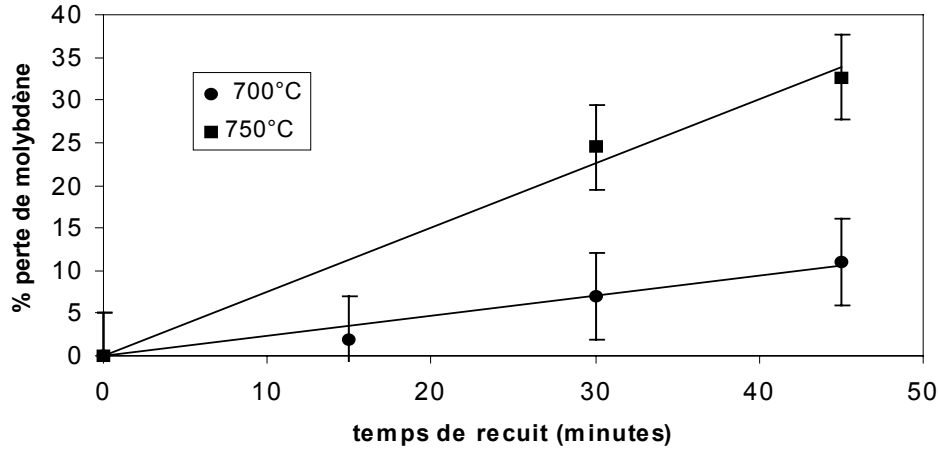


Figure 23 : Evolution de la perte de molybdène en fonction du temps de recuit

Nous avons vu, au paragraphe 3, que la résolution numérique de l'équation (5) amène aux expressions suivantes lors de sa transformation en variables réduites :

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{t}} = \tau \frac{D}{\sigma^2} \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{x}^2} + \frac{\tau U}{\sigma} \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{x}} - k \tau \bar{C}$$

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{t}} = A \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{x}^2} + E \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{x}} - B \bar{C} \quad \text{avec notamment : } \bar{t} = \frac{t}{\tau} \quad (9)$$

Nous venons de voir que l'évolution de la concentration du molybdène dans la fluoroapatite est caractéristique d'une diffusion. Nous posons alors  $A = 1$  soit  $\tau = \frac{\sigma^2}{D}$ ,  $E = 0$  et  $B = 0$ . La condition initiale est le profil de distribution du molybdène après implantation, représenté par une gaussienne. Les conditions aux limites que nous imposons sont compatibles avec l'expérimentation. Par exemple, les concentrations en molybdène à la surface et à l'infini restent égales à zéro. ( $C(0,t) = 0$  et  $C(\infty,t) = 0$ ) [80].

Connaissant les valeurs de  $\bar{t}$  et de  $\sigma$ , nous en déduisons  $D$ . Un exemple d'ajustement des profils expérimentaux est montré sur la figure 24, avec les profils obtenus à 650°C.



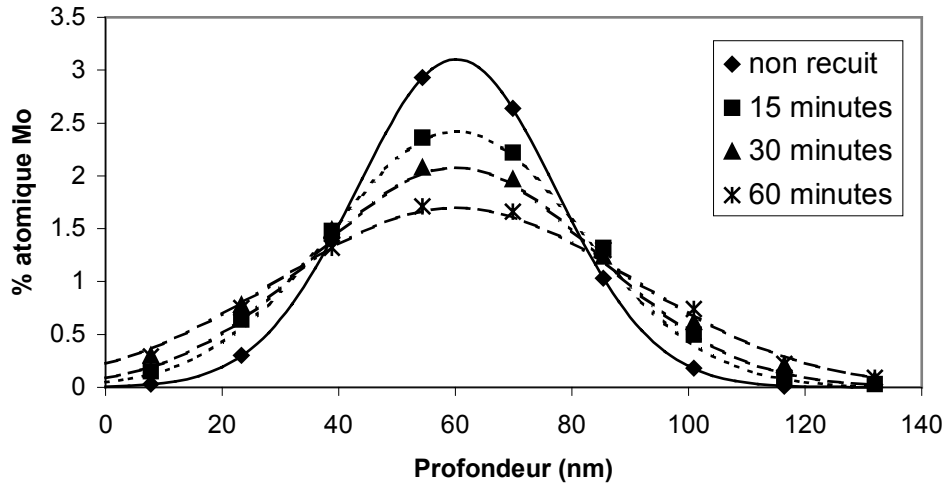


Figure 24 : Ajustement entre les points expérimentaux et les profils simulés (traits) à 650°C

A partir des valeurs du coefficient de diffusion obtenues pour chaque pas de recuit, nous avons déterminé la valeur du coefficient de diffusion moyen et ce, pour chaque température de recuit. Par exemple, à 700°C, il est de  $(1,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

#### 4.2- Comportement du molybdène radioactif présent à l'état de trace

La filiation  $^{99}\text{Mo} \rightarrow ^{99}\text{Tc}$  a été implantée dans des échantillons de fluoroapatite à une énergie de 100 keV. Cela situe les radioéléments à une profondeur moyenne de 42 nm. La dose implantée était de l'ordre de  $10^{10} \text{ at cm}^{-2}$  pour le molybdène et  $10^9 \text{ at cm}^{-2}$  pour le technétium 99m. La concentration atomique maximale calculée par la simulation SRIM est de  **$1,7 \cdot 10^{-4} \%$  atomique de molybdène** et  $1,7 \cdot 10^{-5} \%$  atomique de technétium.

Les échantillons ont ensuite été recuits sous air. Entre chaque pas de recuit, la quantité de molybdène et de technétium restant dans l'échantillon a été mesurée par spectrométrie gamma. Dans le cas du technétium, nous ne détectons que le  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ , le  $^{99}\text{Tc}$  n'étant pas émetteur  $\gamma$ .

Les pertes de molybdène ont été calculées en tenant compte de sa décroissance et normalisées à l'activité de  $^{99}\text{Mo}$  mesurée en fin d'implantation.

La figure 25 représente le pourcentage de perte de molybdène en fonction du temps de recuit, pour trois températures de recuit : 650, 700 et 750°C.

On observe que la perte de molybdène est d'autant plus importante que la température augmente. Cette perte est linéaire avec le temps, indiquant un taux de relâchement constant avec le temps de recuit.

Les coefficients de diffusion ont été déterminés à l'aide de l'analyse de la perte en molybdène. Par exemple, à 700°C, il est de  $(1,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

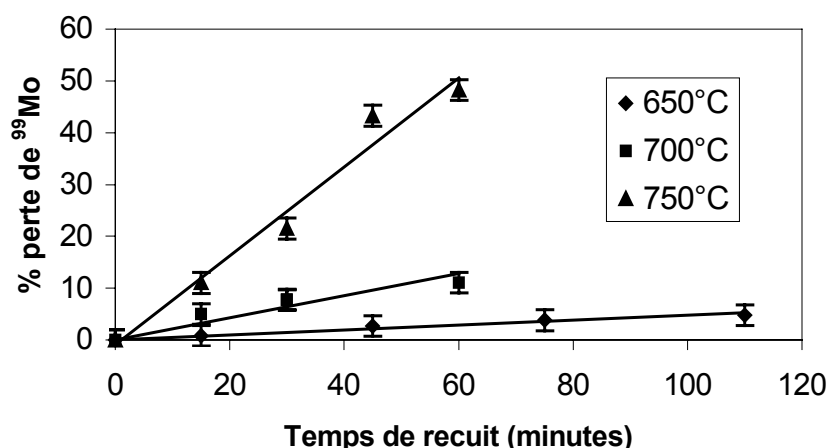


Figure 25 : Pourcentage de perte du <sup>99</sup>Mo implanté dans la fluoroapatite en fonction du temps de recuit à 650, 700 et 750°C.

Les coefficients de diffusion suivent une loi d'Arrhenius donnée par :

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

avec :

- D : coefficient de diffusion (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>),
- D<sub>0</sub> : facteur pré-exponentiel (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>),
- E<sub>a</sub> : énergie d'activation (eV),
- k<sub>B</sub> : constante de Boltzmann ; k<sub>B</sub> = 8,617.10<sup>-5</sup> eV K<sup>-1</sup>,
- T : température (K).

Les énergies d'activation de diffusion déterminées à partir des diagrammes d'Arrhenius pour chacun de ces éléments, stables ou radioactifs, sont recensées dans le tableau suivant.

Isotope étudié	Energie d'activation (eV)
<sup>98</sup> Mo	1,8 ± 0,2
<sup>99</sup> Mo	2,1 ± 0,2
<sup>99m</sup> Tc	1,8 ± 0,3

Tableau 4 : Energies d'activation de diffusion du molybdène et du technétium dans la fluoroapatite

Nous pouvons tout d'abord observer que les énergies du molybdène 98 et 99 sont comparables, aux erreurs près. La densité de défauts étant proportionnelle à la dose d'implantation, elle est donc plus grande dans le cas des implantations du molybdène stable que dans le cas des implantations de l'isotope radioactif. Cette absence de rôle des défauts dans la diffusion a déjà été observée dans des études antérieures sur la fluoroapatite [74]. La raison principale est la rapidité avec laquelle ces défauts diffusent vers la surface lors des

recuits. Ainsi, à 400°C, température bien inférieure à nos températures de travail, les défauts situés à un micron de la surface ont disparu au bout de 8 secondes. L'annihilation rapide des défauts sous irradiation dans l'apatite est d'ailleurs un des critères motivant son choix comme matériau de stockage.

La quasi-égalité des énergies d'activation de diffusion du  $^{99}\text{Mo}$  et du  $^{98}\text{Mo}$  signifie que la diffusion du molybdène dans la fluoroapatite est très peu influencée par la dose d'implantation. Nous observons que le comportement de cet élément est identique, qu'il soit présent à l'état de trace ou en quantité pondérale dans la matrice.

#### 4.3- Comportement du technétium 99

Afin de déterminer la perte en technétium, nous avons tenu compte de sa production par la filiation et de sa décroissance selon une période de 6 heures. Nous avons également pris en compte le relâchement du molybdène au cours des recuits.

La représentation des pourcentages de perte en fonction du temps de recuit (figure 26) montre que ceux-ci augmentent avec la température de recuit, et à température constante, évoluent de manière linéaire en fonction du temps.

Il faut noter que l'erreur commise sur la détermination de la perte de technétium est plus grande que celle commise sur la perte du molybdène. En effet, pour le premier, nous devons tenir compte de la perte du molybdène, et donc, de l'erreur commise sur sa mesure.

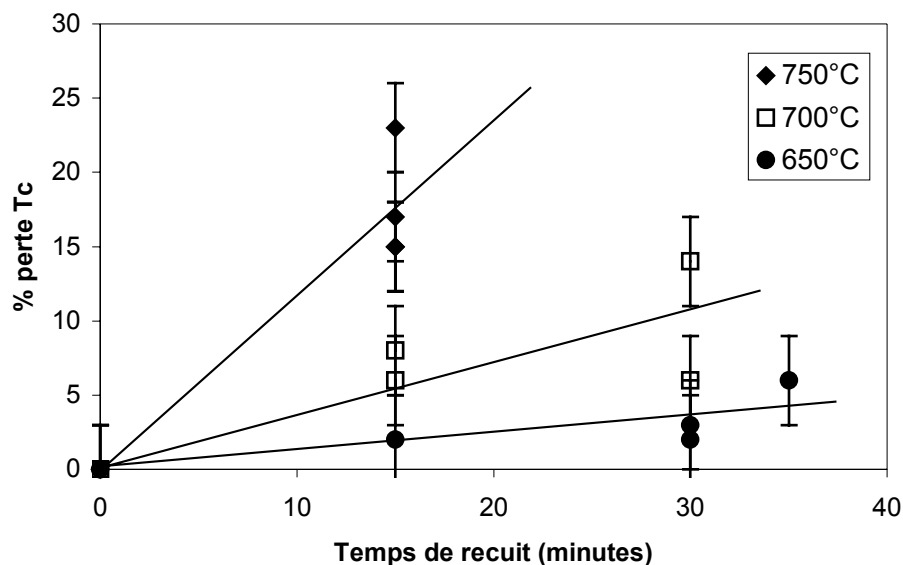


Figure 26 : Pourcentages de perte du  $^{99m}\text{Tc}$  implanté dans la fluoroapatite en fonction du temps de recuit à 650, 700 et 750°C.

Il est à noter par ailleurs que l'énergie d'activation du  $^{99m}\text{Tc}$  est identique à celle du molybdène.

En conclusion, nous avons mis en évidence que, dans un monocristal de fluoroapatite, la teneur de l'espèce diffusante n'a pas d'influence sur le processus de diffusion. D'autre part, le comportement de la filiation  $^{99}\text{Mo}$  -  $^{99}\text{Tc}$  implantée dans la fluoroapatite est caractéristique d'une diffusion. Les défauts d'implantation étant rapidement guéris lors des recuits, nous pouvons en déduire que cette diffusion est caractéristique d'une diffusion en volume.

## **5. Réactions aux interfaces solide/air – Cas de l’hydroxyapatite polycristalline**

Nous avons étudié le comportement du molybdène 98 stable dans des échantillons d’hydroxyapatite polycristalline. Afin d’élucider le mécanisme de relâchement du molybdène, nous avons réalisé des recuits sous air, ainsi que des recuits à différentes teneurs en oxygène. Par le couplage de la spectroscopie de photoélectrons de rayons X et de la spectroscopie d’absorption X, nous avons caractérisé l’ensemble de la transformation chimique du molybdène au cours de ces recuits.

### **5.1- Evolution des profils de distribution du molybdène implanté**

#### **Comportement du molybdène lors de recuits sous air**

Les évolutions des profils de distribution du molybdène sont présentés sur la figure 27, pour trois températures : 550°C, 500°C et 450°C. L’hydroxyapatite est un matériau polycristallin où les cristaux sont orientés de manière aléatoire. Il n’y a donc pas de phénomène de canalisation pendant l’implantation. Le parcours expérimental (de l’ordre de 50 nm) est donc du même ordre de grandeur que celui calculé par SRIM (49 nm).

De l’examen de ces distributions, nous constatons que la concentration maximale de molybdène diminue au cours des recuits, mais contrairement à ce qui se passait dans la fluoroapatite, les profils ne s’élargissent pas. Cette évolution des profils s’accompagne d’un relâchement de molybdène [81]. La figure 28 représente le pourcentage de perte de molybdène en fonction du temps de recuit, pour chaque température de recuit. On voit que cette perte est linéaire avec le temps de recuit et diminue avec la température, elle n’est plus mesurable à 300°C.

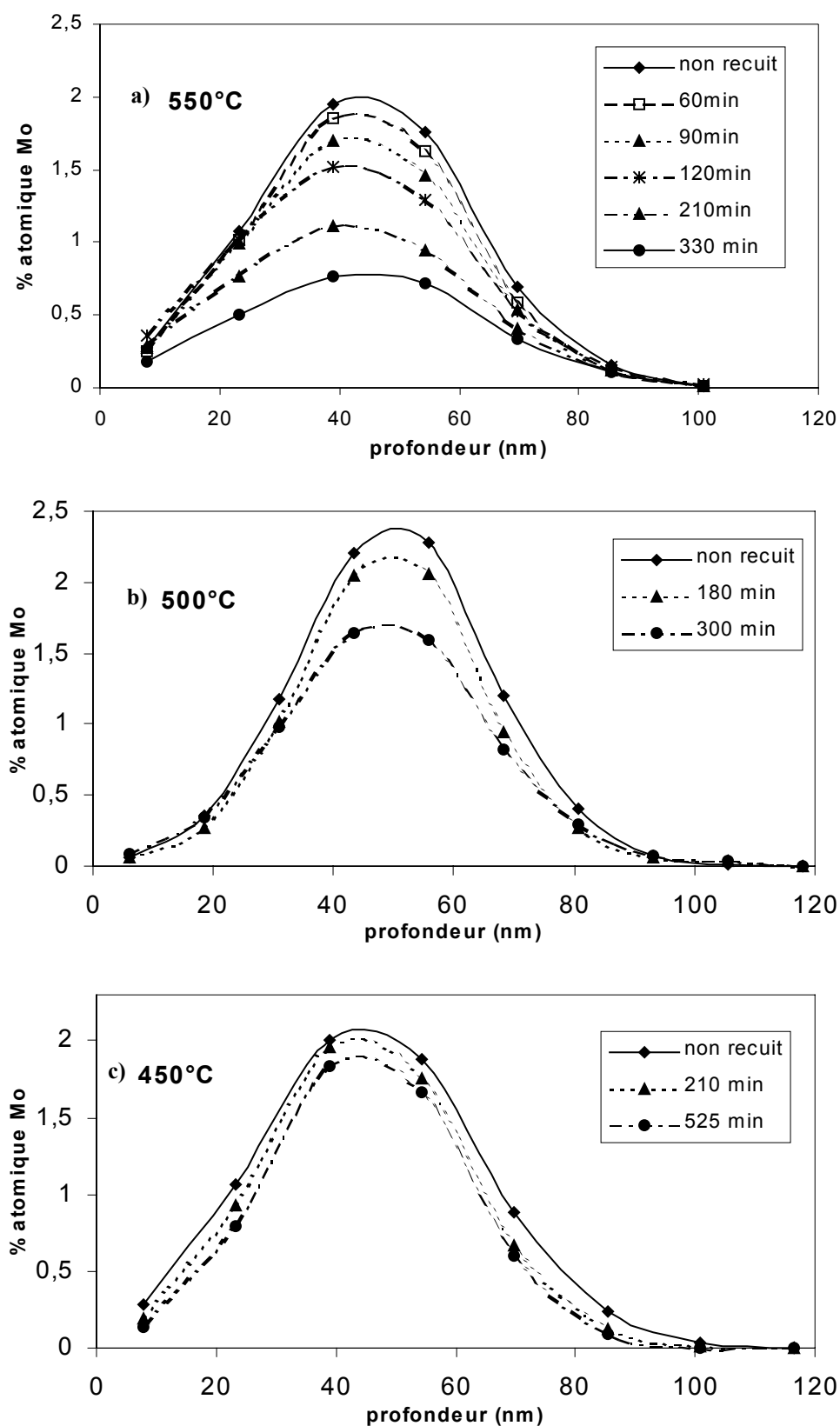


Figure 27 : Evolution des profils de distribution du molybdène dans l'hydroxyapatite en fonction du temps de recuit à a) 550°C, b) 500°C et c) 450°C. (Les traits sont pour guider l'œil)

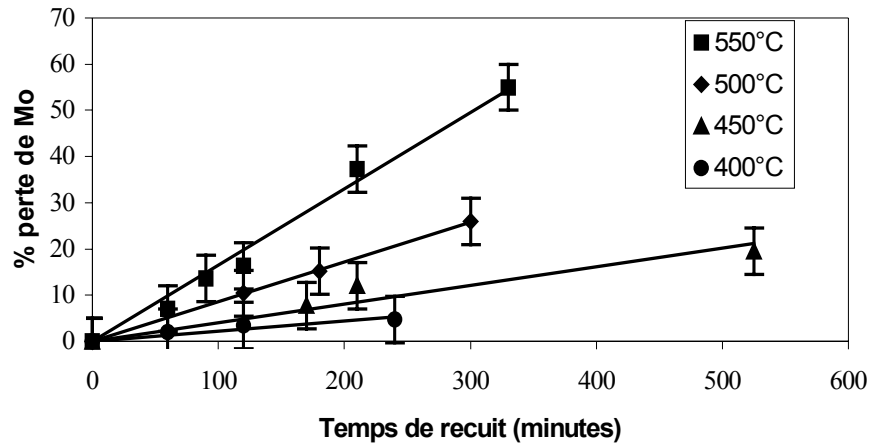


Figure 28 : Perte de molybdène en fonction du temps de recuit à 550, 500, 450 et 400°C.

L'évolution des profils de distribution du molybdène au cours des recuits nous permet de conclure que le processus dominant est une perte de matière. Cette conclusion a d'ailleurs été confortée par les résultats de Sandrine Lapuerta au cours de son stage de DEA [82]. Les recuits à 450°C ont été réalisés pour des durées pouvant atteindre 30 heures. Dans ce dernier cas, la perte est estimée à environ 20% alors qu'après seulement 6 heures de recuit à 550°C, elle est de plus de 50%.

Nous avons extrait numériquement par ajustement des profils expérimentaux et simulés (exemple figure 29), les coefficients de diffusion et les constantes de vitesse de perte. Les coefficients de diffusion trouvés entre 400 et 550°C sont très faibles et de l'ordre de  $10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Ces valeurs confirment le fait que le processus de diffusion peut ici être négligé. L'énergie d'activation de diffusion dans l'hydroxyapatite déduite du diagramme d'Arrhenius est égale à  $0,9 \pm 0,2 \text{ eV}$ . Elle est donc deux fois plus faible que celle trouvée dans la fluoroapatite.

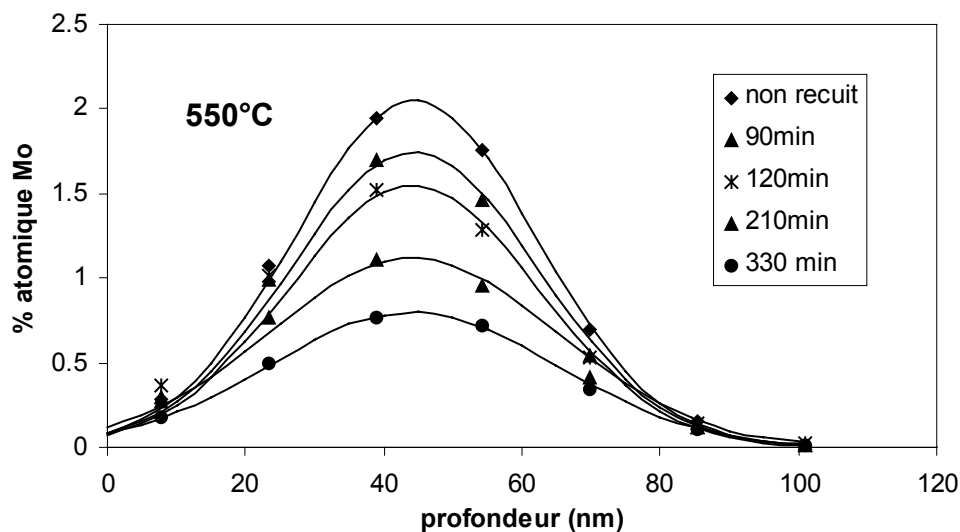


Figure 29 : Ajustement des profils expérimentaux (points) et simulés (traits plein) par simulation numérique.

L'énergie d'activation de relâchement du molybdène dans l'hydroxyapatite, déduite du diagramme d'Arrhenius tracé à l'aide des constantes de vitesse, est égale à 0,7 eV.

### **Influence de la pression partielle d'oxygène sur le comportement du molybdène**

La perte de molybdène mise en évidence lors des recuits sous air ne peut s'expliquer par la diffusion de l'élément implanté. Afin de conforter l'hypothèse selon laquelle la formation d'un composé volatil serait responsable du relâchement du molybdène, nous avons réalisé des recuits à différents teneurs en oxygène. Il s'agit de recuits à 550°C sous vide primaire ( $10^{-2}$  mbar) et sous vide secondaire ( $10^{-6}$  mbar).

Les profils RBS obtenus lors des recuits sous vide primaire ont montré une légère perte (de l'ordre de 10 %) de molybdène au bout de 360 minutes de recuit à 550°C. Pour comparaison, lors de recuit sous air effectué à la même température, on avait mesuré une perte de 54 % de l'élément après 330 minutes de recuit. La valeur de la constante de vitesse  $k$  pour ce recuit sous vide primaire est de  $5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . Il y a un ordre de grandeur entre cette valeur et celle trouvée à la même température pour un recuit sous air ( $k = (3,1 \pm 1,0) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ).

Quant aux recuits sous vide secondaire, nous n'avons observé aucune évolution sur les profils de distribution du molybdène après 180 minutes de recuit alors que lors de recuits sous air, 30 % du molybdène était désorbé après cette même durée de recuit.

Ces expériences permettent de conclure que le relâchement du molybdène observé lors de recuits sous air est dû à la formation d'un composé volatil. En effet, ce phénomène est très diminué, voire absent lors de recuit sous atmosphère raréfiée en oxygène. La transformation chimique du molybdène est donc liée à la présence d'oxygène. Afin de comprendre le mécanisme entraînant cette volatilisation lors de recuits sous air, nous avons entrepris des analyses chimiques de cet élément, par XPS et XANES.

## **5.2- Caractérisation chimique du molybdène implanté**

L'évolution chimique du molybdène a été étudiée par le couplage de la Spectroscopie de Photoélectrons de rayons X (XPS) et de la Spectroscopie d'Absorption X (SAX). Afin de caractériser l'ensemble de la transformation chimique du molybdène au cours des recuits, nous avons réalisé nos analyses à 300°C. Cela nous permet de caractériser le molybdène avant sa volatilisation, et également de faire des observations pour une grande gamme de temps de recuit [83].

### **Analyses XPS**

#### **a) La technique**

Le but de la spectroscopie XPS est essentiellement d'obtenir des informations sur l'état chimique et l'environnement d'un atome, en mesurant avec précision l'énergie de ses niveaux électroniques par détection de photoélectrons générés par le bombardement de l'échantillon

avec des rayons X (dans notre cas, l'énergie excitatrice provient des raies  $K_\alpha$  de l'aluminium). La profondeur sondée est donc limitée par le libre parcours moyen du photoélectron, c'est à dire au maximum, quelques dizaines de nanomètres. Cette technique sonde l'extrême surface d'un échantillon. Dans notre cas, la profondeur analysée est de l'ordre de 5 nm. L'XPS présente l'avantage d'être une technique non destructive, sensible, applicable à tout atome excepté l'hydrogène. Nos analyses ont été réalisées par Pierre Delichère à l'Institut de Recherche sur la Catalyse à Villeurbanne.

## b) Les résultats expérimentaux

Nous avons implanté le molybdène à une énergie de 30 keV et à une dose de  $1.10^{16}$  at  $\text{cm}^{-2}$ , ce qui le situe à une profondeur moyenne de 15 nm.

La figure 30 représente l'évolution du doublet  $3d_{3/2}$  et  $3d_{5/2}$  du molybdène lors de recuits effectués à 300°C pendant des temps allant de 15 minutes à 4h30.

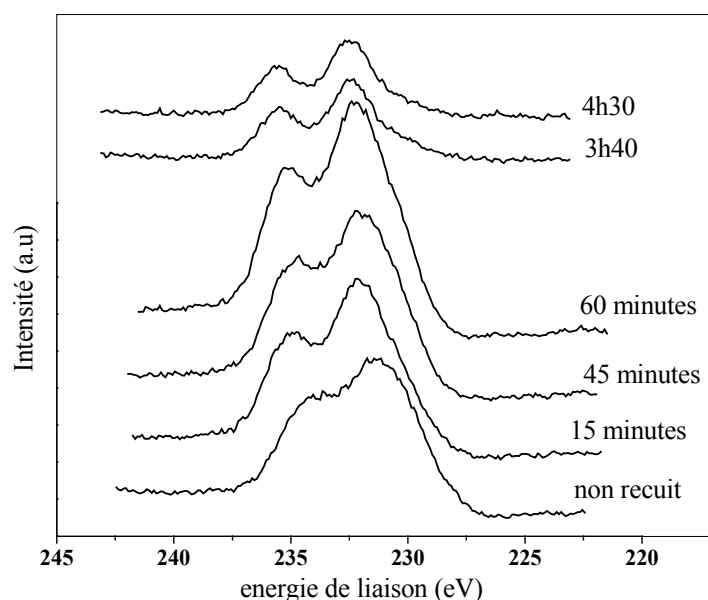


Figure 30 : Evolution du doublet 3d du molybdène au cours de recuits à 300°C.

Au cours des recuits, nous remarquons une augmentation de l'énergie de liaison et un affinement du doublet. Ces deux phénomènes sont caractéristiques d'une oxydation du molybdène. Afin d'obtenir de plus amples informations, il convient d'effectuer une décomposition du doublet, c'est à dire séparer les deux contributions Mo  $3d_{5/2}$  et Mo  $3d_{3/2}$ . Le doublet a été reproduit à partir de courbes de forme gaussienne/lorentzienne ( $G/L=0,5$ ) de même largeur. Les résultats sont présentés sur la figure 31, pour un échantillon non recuit et pour un recuit de 4h30. La décomposition montre que chaque contribution ( $3d_{5/2}$  et  $3d_{3/2}$ ) se présente sous la forme d'un doublet, indiquant deux états d'oxydation du molybdène.



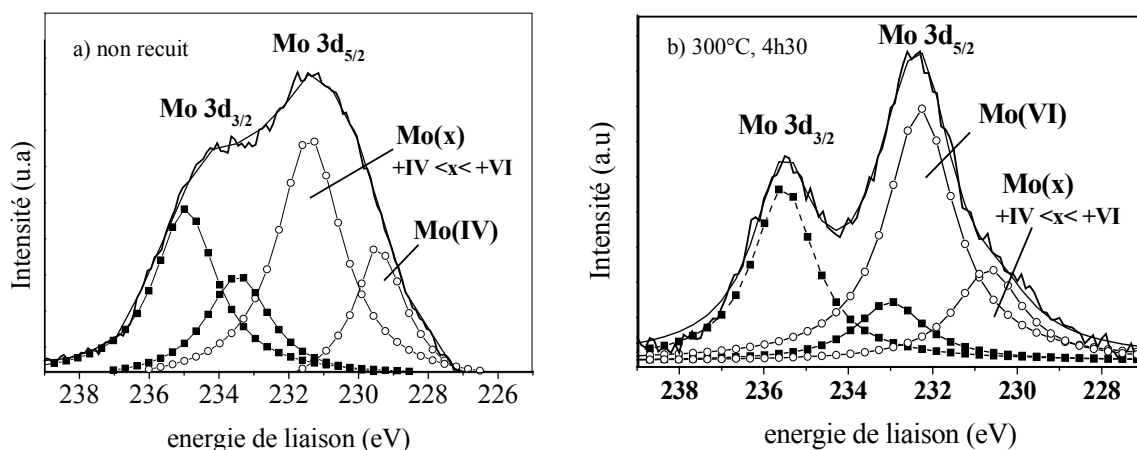


Figure 31 : Décomposition du doublet 3d du molybdène pour deux échantillons :  
a) non recuit et b) recuit de 4h30 à 300°C.

En comparant les énergies de liaison mesurées avec celles tabulées pour les différents degrés d'oxydation du molybdène, on constate ainsi que le molybdène présent dans l'échantillon non recuit est à 36 % du molybdène +IV (énergie de liaison = 229,7 eV) et à 64 % du molybdène dont le degré d'oxydation est intermédiaire entre +IV et +VI (énergie de liaison = 231,3 eV).

Valeurs tabulées pour la contribution Mo 3d<sub>5/2</sub> [84, 85] :

- 229,6 eV pour Mo(IV) dans le composé MoO<sub>2</sub>,
- 230,5 eV pour Mo(V),
- 232,5 eV pour Mo(VI) dans le composé MoO<sub>3</sub>.

Lors des recuits sous air, le molybdène passe globalement d'un degré d'oxydation +IV à un degré d'oxydation +VI. Cette évolution passe par la formation de composés au degré d'oxydation intermédiaire entre +IV et +VI.

## Analyses XANES

Nous avons eu recours au XANES (X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy) pour deux raisons : cette technique nous permet de sonder une plus grande profondeur dans l'échantillon qu'avec l'XPS, et elle nous donne des informations non seulement sur le degré d'oxydation de l'élément, mais également sur la structure des composés formés. De manière qualitative, cette étude est réalisée par comparaison avec des composés étalon de structure cristallographique connue. Nous avons utilisé conjointement les analyses au seuil K et aux seuils L<sub>2,3</sub> du molybdène, les transitions électroniques concernées étant différentes. Toutes nos analyses ont été effectuées au LURE (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique) à Orsay, avec l'aide de Christophe Den Auwer.

### a) XANES au seuil K du molybdène

Le seuil K correspond à la transition 1s<sup>2</sup>5p<sup>n</sup> → 1s<sup>1</sup>5p<sup>n+1</sup> du molybdène. Afin de déterminer l'environnement structural autour du molybdène dans nos échantillons, il est nécessaire de connaître et de comprendre la signature spectrale de composés de structure connue. Dans ce but, nous avons sélectionné des composés de référence, permettant

d'observer l'influence du degré d'oxydation du molybdène et de l'environnement proche du molybdène. Ainsi, nous avons choisi :

- L'oxyde  $\text{MoO}_2$ , où le molybdène est présent à un degré d'oxydation +IV. Cet oxyde est formé d'octaèdres réguliers de  $\text{MoO}_6$  [86][87]. Le molybdène possède une coordinence 6.
- L'oxyde  $\text{MoO}_3$ , où le molybdène possède un degré d'oxydation +VI. Cet oxyde est formé d'octaèdres  $\text{MoO}_6$  très déformés. Le molybdène a une coordinence 4+2 [87][88].
- Le molybdate de sodium  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , où le molybdène est également de degré d'oxydation +VI. Il est formé de tétraèdres quasiment parfaits [88]. Le molybdène a donc ici une coordinence 4.

Au vu des spectres XANES obtenus en mode transmission (figure 32), on constate que la structure des seuils K du molybdène peut nous permettre une étude qualitative du degré d'oxydation et de la nature du site du molybdène.

Dans ce but, nous avons effectué une analyse d'un échantillon d'hydroxyapatite implanté en molybdène à une dose de  $5.10^{16}$  at  $\text{cm}^{-2}$  et recuit à  $300^\circ\text{C}$  pendant 5 heures. Le spectre XANES a été effectué en mode de fluorescence, sondant donc toute l'épaisseur implantée, puis comparé à ceux des étalons (figure 32).

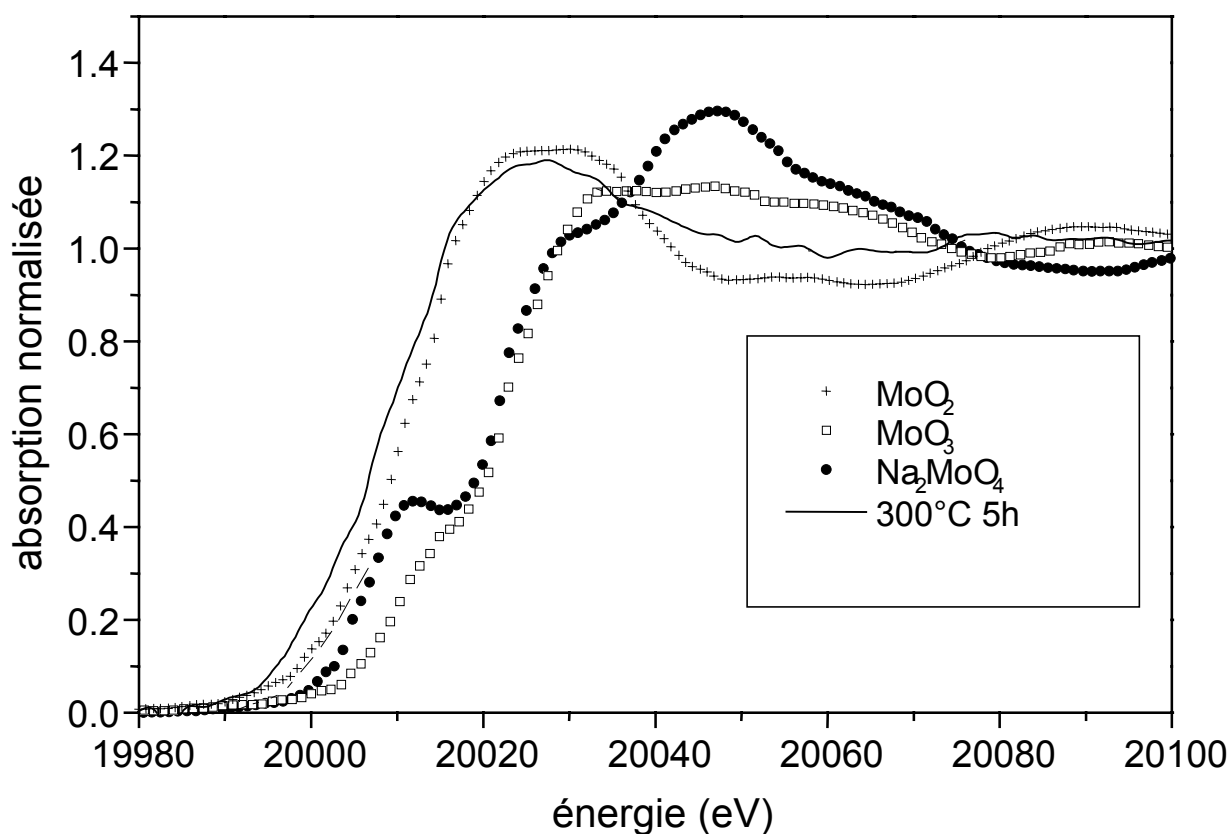


Figure 32: Spectres XANES au seuil K du molybdène : comparaison entre les composés de référence et un échantillon d'apatite implanté en molybdène et recuit 5 heures à  $300^\circ\text{C}$ .

De par les énergies et les structures des seuils obtenus (pas de pré-pic), nous pouvons en

déduire que le molybdène présent dans nos échantillons d'apatite se trouve sous une forme proche de  $\text{MoO}_2$ , après un recuit de 5 heures à  $300^\circ\text{C}$ . Cette analyse montre que le molybdène est présent dans notre échantillon à un degré d'oxydation +IV, alors que l'XPS effectué sur un échantillon ayant subi le même traitement thermique montrait la présence de molybdène +VI. Nous obtenons donc des résultats contradictoires entre ces deux analyses. Néanmoins, nous devons considérer la différence de profondeur sondée entre les deux techniques : environ 5 nm pour l'XPS et toute l'épaisseur implantée pour le XANES en détection de fluorescence. La première hypothèse que nous pouvons émettre afin d'expliquer ces résultats est que, à  $300^\circ\text{C}$ , l'état chimique du molybdène varie en fonction de la profondeur à laquelle il se trouve.

Afin d'obtenir de plus amples informations structurales sur le molybdène, nous avons alors effectué des analyses XANES aux seuils  $L_{2,3}$  du molybdène.

### b) Analyse XANES aux seuils $L_{2,3}$ du molybdène

Les seuils  $L_2$  et  $L_3$  du molybdène correspondent respectivement aux transitions  $2p_{1/2}^6 4d^n \rightarrow 2p_{1/2}^5 4d^{n+1}$  et  $2p_{3/2}^6 4d^n \rightarrow 2p_{3/2}^5 4d^{n+1}$ . Aussi, les spectres XANES aux seuils  $L_{2,3}$  sont le reflet des orbitales  $4d$ , les premières impliquées dans les liaisons Mo-O. Ces analyses nous donneront donc de plus amples informations structurales.

Nous avons analysé des échantillons d'apatite implantés en molybdène à une dose de  $5.10^{16}$  at  $\text{cm}^{-2}$  et à une énergie de 250 keV. Le molybdène est alors localisé globalement sur les premiers 150 nm de nos échantillons. Ces derniers ont ensuite été recuits sous air entre 300 et 550°C.

Les spectres XANES ont été effectués en mode détection d'électrons. Le signal obtenu est limité par le libre parcours moyen des électrons dans la matrice. Aussi, l'épaisseur sondée ici est de l'ordre de 50 nm, soit un tiers de l'épaisseur implantée.

Nous avons représenté sur la figure 33, les spectres XANES obtenus au seuil  $L_2$ , pour une série d'échantillons recuits à 300°C.

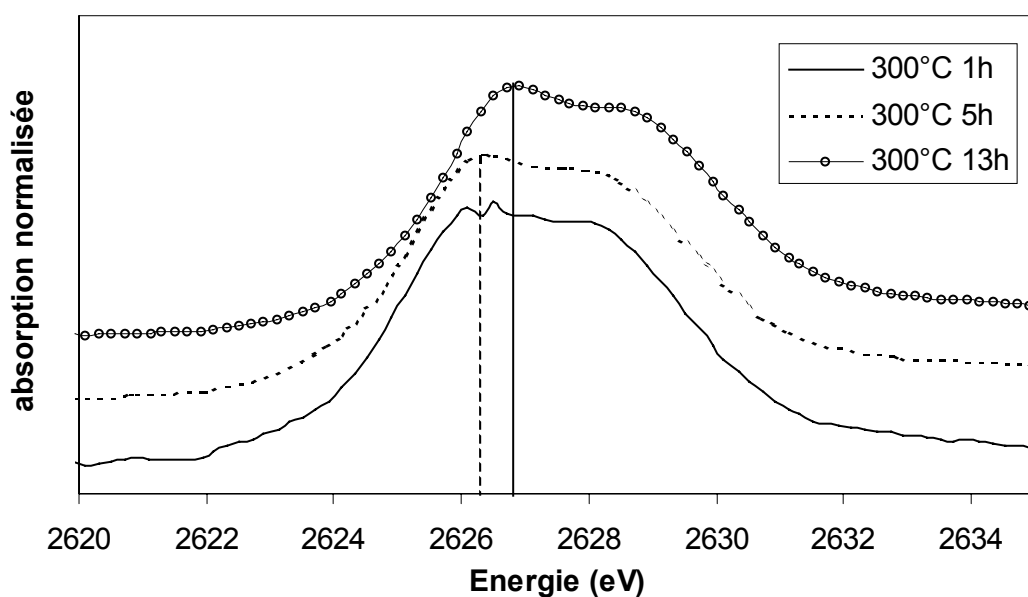


Figure 33 : Spectres XANES Mo  $L_2$  en détection d'électrons d'échantillons recuits à 300°C sous air. La droite verticale en pointillé indique l'énergie du seuil pour les recuits de 1 et 5 heures, celle en trait plein indique le seuil du recuit de 13 heures.

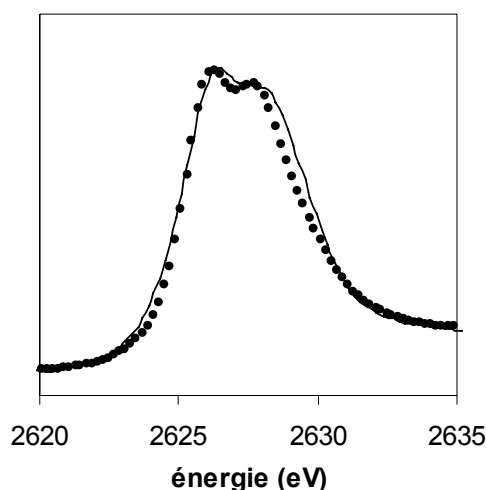
Nous constatons que le comportement du molybdène à 300°C se traduit sur les spectres XANES (figure 33) par :

- une légère augmentation de l'énergie de seuil, pouvant indiquer une oxydation au cours des recuits,
- un affinement au cours des recuits des deux contributions constituant le seuil ; signature de la formation de composés chimiques de plus en plus structurés.

Nous avons simulé les spectres des échantillons recuits à 300°C pendant une durée, d'une part de 5 heures et d'autre part, de 13 heures (Figure 34), par combinaison linéaire des

spectres Mo  $L_{2,3}$  des composés de références  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$  et  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ . Par ces simulations, nous avons également montré que :

- le rapport entre les symétries octaédrique et tétraédrique est constant quel que soit le temps de recuit. Il n'y a pas formation préférentielle de l'une ou de l'autre à un moment du recuit, excluant l'hypothèse de la formation d'un composé tétraédrique évoluant ensuite en composé octaédrique, ou vice versa.



*Figure 34 : Simulation (points) par combinaison linéaire des spectres des composés de référence  $\text{MoO}_3$  (40%) et  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (60%) du spectre XANES Mo  $L_2$  d'un échantillon recuit 13 heures à  $300^\circ\text{C}$  (trait plein : spectre expérimental).*

De résultats obtenus pour des recuits à des températures supérieures, nous avons pu également conclure que, quelle que soit la température de recuit sous air, le molybdène présent dans nos échantillons s'oxyde vers un degré +VI. La moitié de ce  $\text{Mo}^{6+}$  a une coordinence 4 et l'autre moitié a une coordinence 6.

### 5.3- Bilan sur le molybdène stable dans l'hydroxyapatite pastillée

Au cours de ces travaux, nous avons montré que le molybdène stable, implanté dans l'hydroxyapatite pastillée puis recuit sous air évolue selon deux processus : une diffusion qui est très faible et une volatilisation. Cette dernière est la signature de la formation d'un composé volatil. De plus, elle est dépendante de l'atmosphère de recuit, puisqu'aucune perte de molybdène n'est observée lors de recuits sous vide.

Le couplage XPS-XANES nous a permis de caractériser l'évolution chimique du molybdène lors des recuits sous air. Les résultats obtenus pour des recuits à  $300^\circ\text{C}$  sont résumés sur la figure 35.

L'emploi de ces différentes techniques nous a permis d'analyser des profondeurs différentes.

Ainsi, l'étude XANES au seuil K du molybdène, effectuée en détection de fluorescence, sonde l'ensemble de l'épaisseur implantée. Elle donne donc un résultat sur la forme chimique globale du molybdène dans l'échantillon, qui s'avère être majoritairement du  $\text{MoO}_2$ .

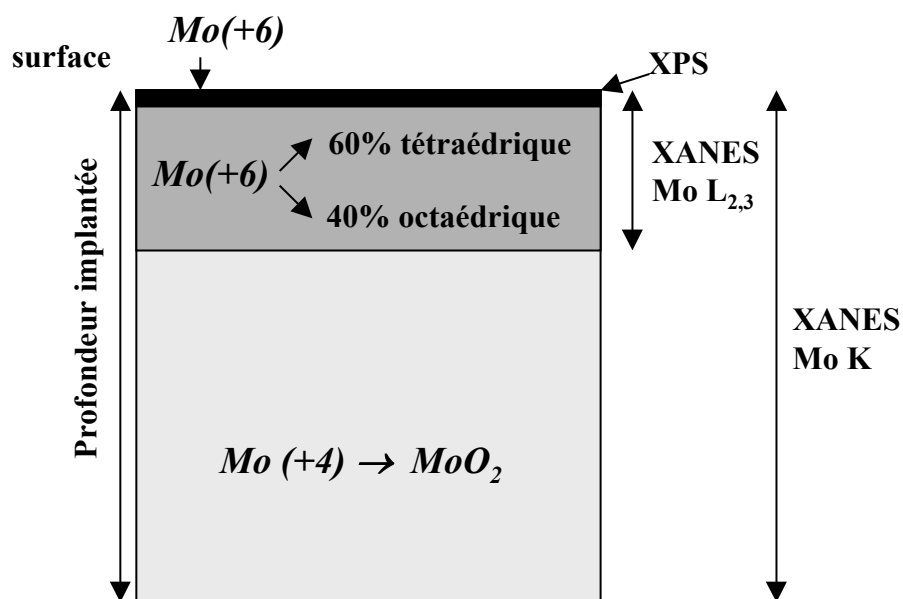


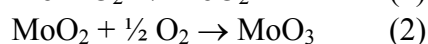
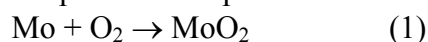
Figure 35 : Schéma récapitulatif des résultats XPS et XANES sur l'état chimique du molybdène implanté dans l'hydroxyapatite et recuit sous air à 300°C.

L'XPS sonde les 5 premiers nanomètres de l'échantillon, soit l'extrême surface. On y observe une oxydation du molybdène vers le degré d'oxydation +VI au cours des recuits.

Quant au XANES effectué aux seuils  $L_{2,3}$  du molybdène, en détection d'électrons, il nous permet de sonder les 50 premiers nanomètres de l'échantillon. Il confirme que le molybdène est présent à un degré d'oxydation +VI et montre que ce dernier existe dans deux symétries octaédrique et tétraédrique.

L'influence de la concentration de molybdène sur la présence des formes octaédrique et tétraédrique est controversée [89][90]. Mais, d'après les données bibliographiques, il semblerait que plus la teneur en molybdène est importante, plus la structure octaédrique est favorisée. A basse teneur en Mo, il n'y aurait que des monomères tétraédriques, à teneur intermédiaire, il y a un début de « polymérisation » des monomères, entraînant la formation d'espèces à caractère octaédrique. Quand le molybdène est présent à une quantité supérieure à la monocouche atomique, on a formation du  $MoO_3$  [89][91]. Dans notre étude, la répartition du molybdène est gaussienne, ce qui veut dire que plus on se rapproche de la surface, moins on a de molybdène. Donc, la probabilité de former des structures tétraédriques augmente en surface.

D'autre part, nous avons pris soin de vérifier que la formation des oxydes  $MoO_2$  et  $MoO_3$  est toujours thermodynamiquement possible, quelles que soient nos conditions de recuit (entre 300 et 550°C, sous différentes pressions partielles d'oxygène). Cependant, la cinétique des réactions n'a pas été prise en compte dans nos calculs.



Bien que l'oxyde molybdique  $MoO_3$  soit le plus volatil des composés oxygénés du

molybdène, certains auteurs n'ont noté une sublimation de cet oxyde qu'à partir de 550°C, température supérieure aux températures auxquelles nous travaillons. Par contre, il semble tout à fait raisonnable de supposer que la forme volatile responsable de la perte en molybdène soit un oxyde molybdique hydraté  $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ .

Les résultats obtenus par caractérisation chimique doivent être corrélés à ceux obtenus par la modélisation de l'évolution des profils de distribution. Dans nos analyses, nous avons considéré que la perte de molybdène ne dépendait que de la concentration de molybdène. Or, étant donné que cette volatilisation dépend du degré d'oxydation de l'élément, nous pouvons considérer que la perte de molybdène est également proportionnelle à la concentration d'oxygène dans nos échantillons [79]. Dans ce cas, la reproduction des profils de distribution de molybdène au cours des recuits par simulation numérique donne comme condition que la concentration d'oxygène doit être constante dans la profondeur implantée. De fait, l'oxygène diffuse vite par rapport à nos temps de recuit, puisque dans la fluoroapatite, il parcourt 6 nm par minute à 500°C [92]. Dans l'hydroxyapatite, cette diffusion va être accélérée de plusieurs ordres de grandeur par la présence des joints de grains. Ainsi, lors de recuits sous air, la concentration d'oxygène sera constante sur l'épaisseur implantée et en excès par rapport au molybdène. Lors des recuits sous vide, elle sera toujours constante, mais pas suffisante pour permettre l'oxydation de l'ensemble du molybdène.

## 6. Influence de la porosité

Afin d'évaluer l'importance des joints de grains dans la volatilisation du molybdène, nous avons effectué une étude comparative sur le comportement du molybdène dans des échantillons d'apatite de porosité différente :

- des cristaux de fluoroapatite pour lesquels le taux de densification est de 100%.
- des échantillons d'hydroxyapatite frittés dont le taux de densification est compris entre 71,5 et 74 %. Ces pastilles ont été synthétisées au laboratoire de « Sciences des Procédés Céramiques et de Traitement de Surface » à l'Université de Limoges.
- des pastilles d'hydroxyapatite dont le taux de porosité est important et estimé à 50 %.

Cette étude a été menée au cours du stage de DEA de Sandrine Lapuerta.

Quelle que soit la nature de la matrice apatitique, nous avons implanté le molybdène 98 à une énergie de 120 keV et à une dose de  $1.10^{16}$  atomes par  $\text{cm}^2$ . Après implantation, nous avons recuit les échantillons sous air.

### 6.1- Hydroxyapatite frittée

L'évolution des spectres RBS acquis dans le cas des pastilles frittées est représentée sur la figure 36. On peut remarquer que le parcours expérimental est du même ordre de grandeur que celui calculé par SRIM (49 nm).

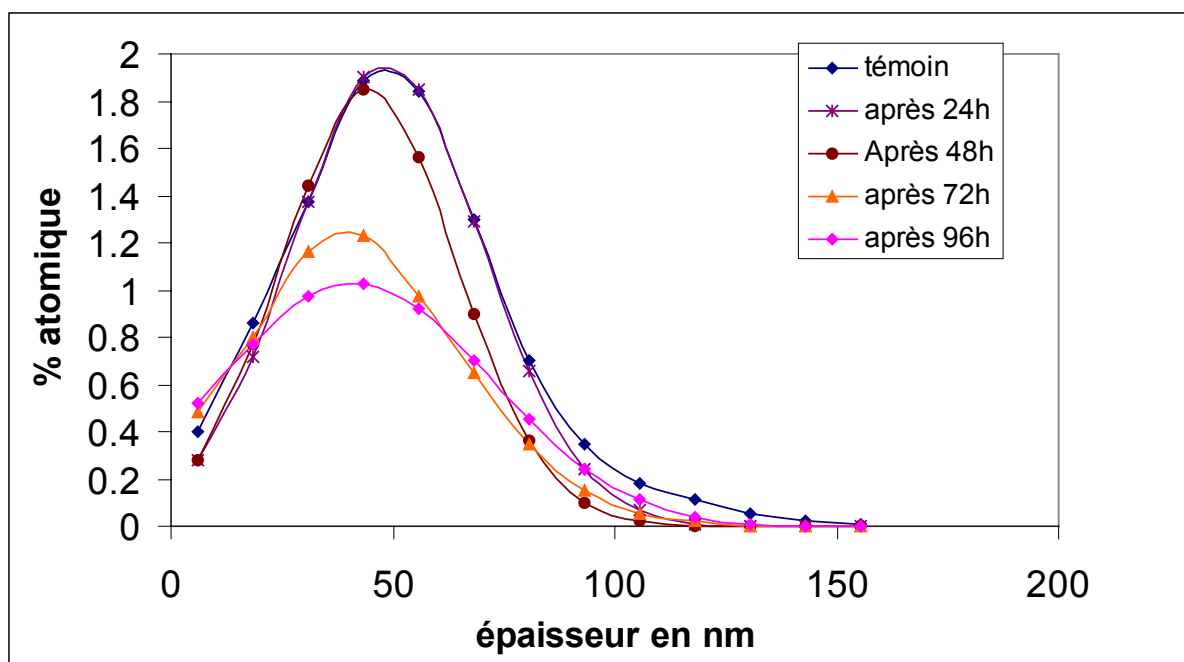


Figure 36 : Evolution des profils de distribution du molybdène dans l'hydroxyapatite frittée en fonction du temps de recuit

Nous constatons à la fois un élargissement de la gaussienne et un déplacement vers la surface. Ceci traduit donc une diffusion accompagnée d'un phénomène de transport. La force de transport provient, dans notre cas, d'un gradient de potentiel chimique. De plus, nous observons une perte du molybdène qui est linéaire avec le temps de recuit (voir figure 37). Cette perte est cependant très faible puisque seulement 35 % du molybdène est perdu au bout de 96 heures de recuit à 550°C.

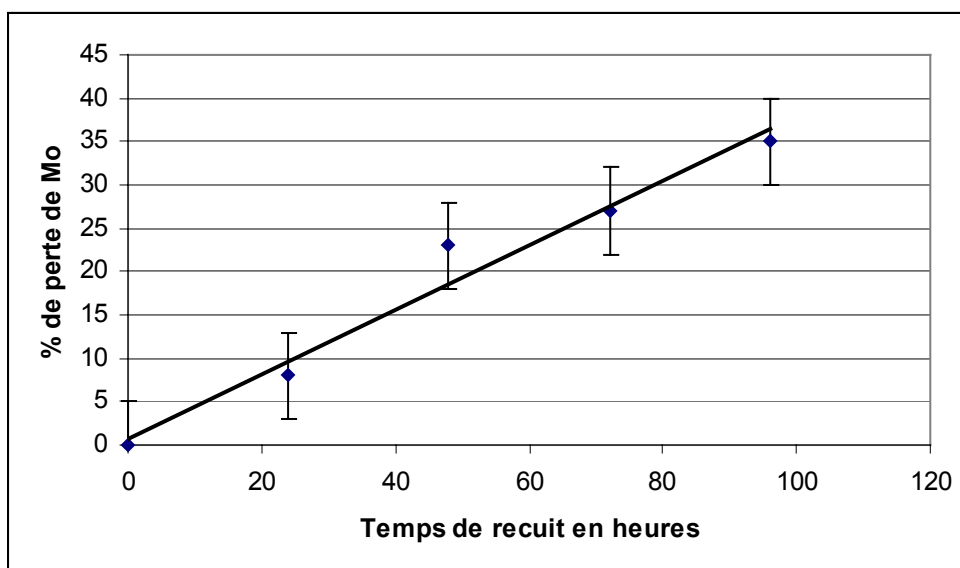
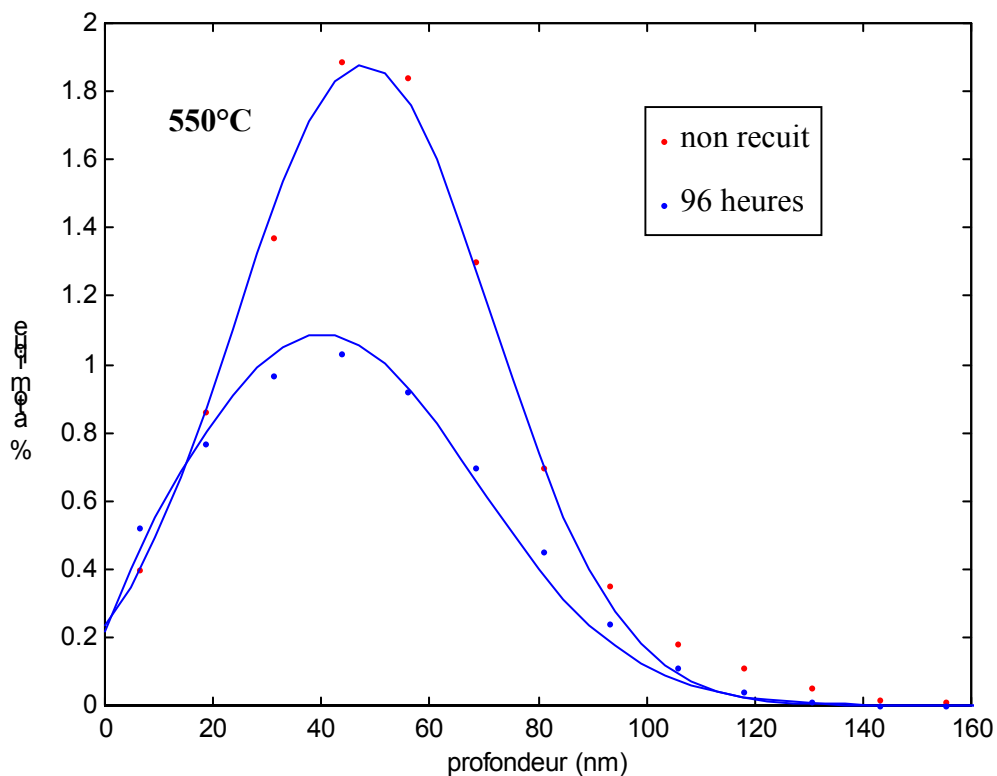


Figure 37 : Perte de molybdène en fonction du temps de recuit à 550°C



Comme nous venons de le voir, l'évolution des profils de distribution du molybdène au cours des recuits (figure 36) montre l'intervention des trois processus : transport de matière, diffusion et perte de matière. Chacun de ces processus est caractérisé par une échelle de temps qui lui est propre. L'obtention par simulation d'un bon ajustement des distributions expérimentales par des profils « théoriques » a nécessité la prise en compte de ces trois phénomènes. Un exemple est présenté sur la figure 38. Dans le cas d'un recuit à la température de 550°C pendant une durée de 96 heures, le coefficient de diffusion ainsi déterminé est de l'ordre de  $3,5 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  ; la perte est estimée à 36 % (en accord avec la valeur déterminée précédemment) et la valeur de la constante de vitesse  $k$  à  $6,6 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . Il est à noter que le manque de précision relatif aux résultats obtenus est justifié par le peu de points expérimentaux constituant un profil.



*Figure 38 : Ajustement des profils expérimentaux (points) et simulés (traits pleins) par simulation numérique.*

## 6.2- Interprétation

Selon la porosité des échantillons d'apatite, le comportement du molybdène lors des recuits est différent.

Nous avons vu au paragraphe 4, que dans le monocristal, seul le phénomène de diffusion apparaît, alors que dans les échantillons pastillés (paragraphe 5), seule la perte est présente. Par contre, pour les échantillons frittés, ces deux phénomènes sont couplés au processus de transport. Afin de mieux comprendre l'influence du taux de densification sur les variations du profil du molybdène implanté, nous avons comparé, d'une part, les coefficients

de diffusion entre le monocristal et les échantillons frittés, et d'autre part la constante de vitesse de perte entre les échantillons pastillés et les échantillons frittés.

Dans le monocristal, nous observons le phénomène de diffusion lors des recuits. La perte observée provient du fait que le molybdène diffuse jusqu'à la surface où il s'oxyde en un composé volatil. Nous ne mesurons pas de perte à 650°C et ne pouvant dans des échantillons frittés effectuer des recuits à des températures supérieures à 550°C, le coefficient de perte de ces deux matrices hôtes ne pourra être comparé. Par contre, le coefficient de diffusion du monocristal pour la température de 550°C peut être extrapolé de la droite d'Arrhenius. L'extrapolation nous conduit à la valeur de :  $D = 4.10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Dans le cas des échantillons frittés, la valeur moyenne du coefficient de diffusion déterminée à la température de 550°C est de l'ordre de :  $D = 4.10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  soit identique à la valeur extrapolée dans le cas du monocristal. Cette même valeur se justifie par le fait qu'il s'agit d'une diffusion dans le volume. Il est bon de rappeler que le taux de densification des échantillons frittés est élevé et égale à  $73 \pm 1\%$ .

En ce qui concerne les échantillons d'hydroxyapatite pastillée, nous avons montré au paragraphe 5 que l'évolution des profils en fonction du temps de recuit est caractéristique d'une perte de molybdène. Afin de caractériser cette perte, nous avons comparé la constante de vitesse de relâchement du molybdène (k) entre les échantillons pastillés et les échantillons frittés.

Dans un premier temps, nous avons examiné quantitativement la perte de molybdène en fonction du temps de recuit notamment à l'aide de la figure 39.

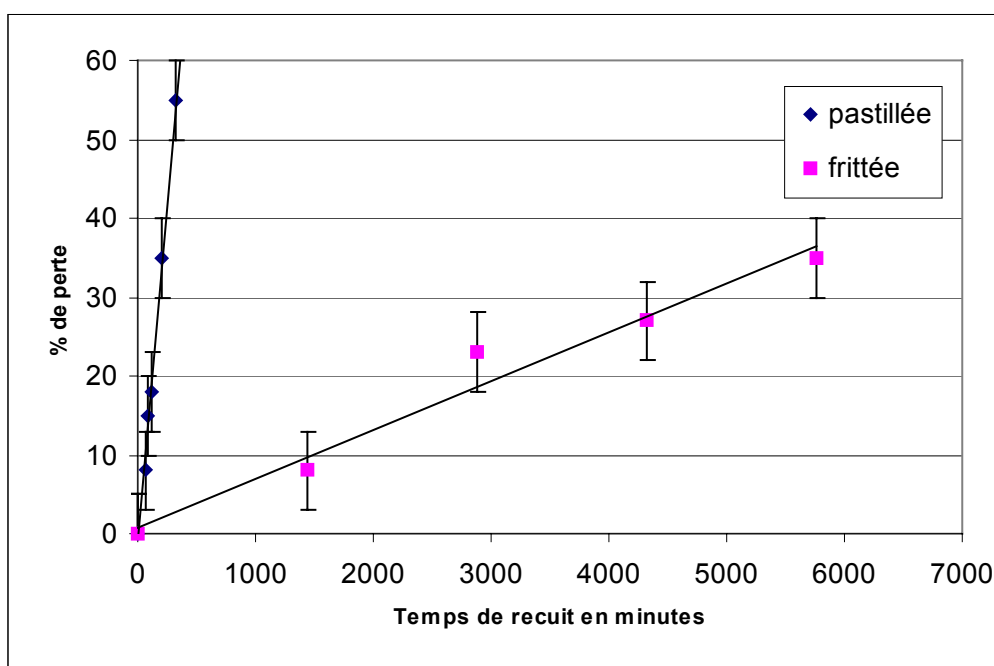


Figure 39 : Perte de molybdène en fonction du temps de recuit à 550°C pour les échantillons pastillés et pour les échantillons frittés

Nous remarquons que la perte de molybdène est beaucoup plus importante pour les échantillons pastillés que pour les échantillons frittés. Le pourcentage de molybdène perdu au

cours de 96 heures de recuits dans les échantillons frittés est équivalent à celui perdu dans les échantillons pastillés pour seulement 3 heures et demi de recuit.

Dans un second temps, nous avons comparé les valeurs des constantes de vitesse de perte déterminées à 550°C par simulation numérique :

- pour les échantillons pastillés,  $k \sim 3.10^{-5} \text{ s}^{-1}$

- pour les échantillons frittés,  $k \sim 7.10^{-6} \text{ s}^{-1}$

Le rapport, d'un facteur proche de 5, en faveur de la valeur de  $k$  relative aux échantillons pastillés est relié au taux de densification de la matrice hôte.

## 7. Synthèse

Notre but était d'étudier le comportement thermique du produit de fission  $^{99}\text{Tc}$  dans l'apatite. Afin de comprendre les mécanismes de migration de cet élément, nous avons effectué une étude séparée sur des isotopes stables de molybdène et de rhénium. Les travaux relatifs à ce dernier ne sont pas présentés dans ce mémoire mais confirment les hypothèses avancées suite aux résultats obtenus sur le molybdène.

Lors de l'étude du comportement du molybdène dans le monocristal de fluoroapatite, nous avons comparé l'évolution de l'espèce diffusante ( $^{98}\text{Mo}$  et  $^{99}\text{Mo}$ ) lors de recuits sous air ; les éléments stables étant introduits à une teneur pondérale et les isotopes radioactifs à l'état de trace. Nous avons mis en évidence que la teneur de l'espèce diffusante n'a pas d'influence sur le processus de diffusion (les énergies d'activation sont de 1,8 et 2,1 eV pour les molybdènes 98 et 99 respectivement) et que le comportement de la filiation  $^{99}\text{Mo} - ^{99}\text{Tc}$  est caractéristique d'une diffusion en volume (l'énergie d'activation est de 1,8 eV pour le technétium).

Lors de l'étude du comportement du molybdène stable dans l'apatite polycristalline, nous avons observé de fortes pertes de l'espèce implantée au cours de recuits sous air. La migration de cet élément est essentiellement due à une volatilisation qui, elle-même, est liée à l'oxydation du molybdène en présence d'oxygène. Nous avons ainsi pu mettre en évidence la formation d'oxydes volatils par le couplage des techniques XPS et XANES. Lors de recuits sous air, la concentration en oxygène est constante sur l'épaisseur implantée et en excès par rapport au molybdène. Lors de recuits sous vide, elle est toujours constante mais pas suffisante pour permettre l'oxydation de l'ensemble du molybdène.

Afin d'évaluer l'importance des joints de grains dans la volatilisation du molybdène, nous avons effectué une étude comparative du comportement de ce dernier dans des échantillons d'apatite de porosité différente. Les coefficients de diffusion et constantes de vitesse de relâchement du molybdène sont rassemblés dans le tableau 5.

Par ces travaux, nous avons confirmé que dans le monocristal, seul le phénomène de diffusion apparaît, alors que dans les échantillons pastillés, seule la perte est prédominante. Par contre, pour les échantillons frittés, les trois phénomènes, diffusion, transport et perte de matière, interviennent. Les valeurs comparables du coefficient de diffusion pour le monocristal et pour les échantillons frittés de taux de densification élevé sont justifiées par le fait qu'il s'agit d'une diffusion en volume, dans les grains (le monocristal pouvant être schématiquement simulé par un gros grain unique). De même, la supériorité de la constante de

vitesse de perte pour les échantillons pastillés peut s'expliquer par une densité de joints de grains supérieure favorisant la volatilisation du molybdène.

	<b>Monocristal de Fluoroapatite</b>	<b>Hydroxyapatite</b>	<b>polycristalline</b>
		Echantillons frittés	Echantillons pastillés
Taux de densification	100%	74%	50%
Coefficient de diffusion D (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) à 550°C	$\sim 4.10^{-18}$	$\sim 4.10^{-18}$	
Constante de vitesse de perte k (s <sup>-1</sup> )		$\sim 7.10^{-6}$	$\sim 3.10^{-5}$

*Tableau 5 : coefficients de diffusion et constantes de vitesse de perte du molybdène dans de l'apatite de porosité différente.*

La migration du molybdène, et également du rhénium, est principalement liée à l'oxydation de ces éléments. Le paramètre influant sur leur comportement ne sera donc pas la masse des éléments mais leur faculté à s'oxyder, liée à leurs propriétés chimiques. Nous pouvons tenter d'extrapoler le comportement du technétium aux conditions de stockage, à partir des résultats obtenus pour le rhénium ; ce dernier étant l'homologue chimique stable du technétium. A 100°C, température estimée d'un site de stockage, il faudra 4 millions d'années pour que 50% du rhénium se volatilise. Cette estimation calculée pour un stockage sous air est pessimiste puisque nous avons montré que la raréfaction de l'oxygène (atmosphère régnant dans un site de stockage) entraînait un ralentissement de l'oxydation et donc de la volatilisation. De plus, ces calculs ont été effectués dans le cas d'hydroxyapatite pastillée. L'utilisation d'une apatite frittée devrait donc ralentir la migration du technétium.

## **3<sup>ème</sup> Partie**

### **Etude des effets de la radiolyse sur le comportement des matériaux**

## Introduction

Mes perspectives de recherche s'inscrivent au sein des objectifs du groupe ACE de l'IPNL qui sont centrés sur **l'étude de l'évolution des matériaux sous irradiation** et qui s'orientent depuis quelques mois sur **les effets de la radiolyse**. Trois grands axes constituent les piliers de notre activité de recherche.

### **1- Etude du phénomène d'inhibition par le sulfure de cobalt de la production de gaz de radiolyse lors de l'irradiation de molécules organiques modèles**

Il s'agit d'une collaboration entre l'Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire (IRSN, Pascal Leverd), l'Institut de Recherche sur la Catalyse (IRC, Michel Vrinat), l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (ENSMSE, Michèle Pijolat) et l'IPNL. Je suis la responsable de ce contrat reconductible, qui après une première durée de 6 mois a déjà été prolongé d'un an. Une nouvelle reconduction devrait-être assurée pour une durée de trois ans. Cette prolongation se manifestera par une ouverture sur deux thèses. L'une à l'IRC et l'autre co-dirigée par M. Pijolat de l'ENSMSE et moi-même. C. Pichon qui a effectué son stage de D.E.A. « Sciences et Stratégies Analytiques » sous ma responsabilité en 2002-2003 débutera sa thèse le 1<sup>er</sup> octobre 2003.

#### **1.1- Situation du sujet**

Dans le domaine nucléaire en France, le bitume est principalement utilisé pour le conditionnement des effluents liquides de faible et moyenne activités générés lors des différentes étapes de retraitement du combustible usé. Les procédés de traitement de ces effluents reposent sur des opérations de concentration par évaporation et d'insolubilisation des radionucléides par précipitations chimiques. L'extrait sec contenu dans les enrobés est constitué, pour la plus grande part, des réactifs utilisés pour insolubiliser les radionucléides. Les sels de co-précipitation sont enrobés avec les radioéléments dans une matrice bitume et conditionnés en fûts de 200 litres.

En France, les études sur le bitume en tant que matrice d'enrobage datent du début des années soixante. La première application industrielle est mise en œuvre en 1966 à la STEL (Station de Traitement des Effluents Liquides) Marcoule ; environ 60 000 colis ont été produits depuis cette date. Depuis 1989, le procédé d'enrobage est également mis en œuvre, par COGEMA, à l'usine de retraitement de La Hague (STE3 : Station de Traitement des Effluents 3). Environ 10 000 colis ont été produits depuis.

A la production et pendant la phase d'entreposage des colis, l'auto-irradiation (radiolyse) des enrobés bitumeux entraîne une production de gaz de radiolyse au cœur de la matrice. Ces gaz sont principalement de l'hydrogène mais aussi du méthane, de l'anhydride carbonique et du monoxyde de carbone, détectés en quantité très inférieure (composition centésimale du mélange de gaz de radiolyse d'un bitume 80/100 : 96,5%, 0,7%, 2,7% et 0,1% respectivement [93]). Ces gaz peuvent s'accumuler sous forme de bulles et induire une augmentation du volume total de l'enrobé. Ce gonflement peut alors conduire à des phénomènes de débordement de matière radioactive et oblige à limiter le taux de remplissage

des fûts à 80% lors des phases d'entreposage ou de stockage. De même, une limitation de l'activité maximale par fût a été imposée dans les spécifications de production de ces colis.

La surveillance de fûts témoins correspondants à des productions différentes (Marcoule ou La Hague) a montré que la présence de sulfure de cobalt limitait le gonflement, et a conduit à proposer que ce sulfure serait un « inhibiteur de production de gaz de radiolyse ». Cependant, si cet effet est clairement mis en évidence, aucune explication scientifique du mécanisme à l'origine de ce phénomène n'est à ce jour proposé.

L'étude la plus complète de ce phénomène a été effectuée dans le cadre de la thèse de P. Bernat [94]. Elle a permis de confirmer l'existence d'un effet inhibiteur du sulfure de cobalt sur la production des gaz de radiolyse et deux hypothèses sont alors avancées par P. Bernat pour expliquer l'effet « CoS ».

- 1- CoS aide à consommer l'hydrogène moléculaire après qu'il s'est formé en agissant comme catalyseur d'une réaction d'hydrogénation.
- 2- CoS inhibe la formation de l'hydrogène moléculaire en piégeant les radicaux créés par les rayonnements ionisants évitant ainsi les réactions de propagation qui conduisent à la production d'H<sub>2</sub>.

Dans le contexte de la production de colis de déchets radioactifs à vie longue destinés au stockage en site géologique profond, il est essentiel de pouvoir garantir les propriétés de confinement de la matrice. A cet égard, les échelles de temps séculaires voire millénaires à prendre en considération imposent la compréhension des mécanismes chimiques à l'œuvre dans les colis. Pour la phase d'entreposage, il est important de maîtriser le gonflement de l'enrobé afin d'assurer la pérennité du colis, de s'assurer que l'effet du sulfure de cobalt ne disparaît pas dans le temps et de connaître les conditions physico-chimiques susceptibles de limiter son action.

L'objectif de notre étude est de conduire un ensemble d'expériences permettant de définir plus particulièrement le rôle joué par le sulfure de cobalt et la nature des produits formés au cours de la radiolyse.

La complexité de la composition chimique du bitume représente un obstacle à la compréhension du phénomène élémentaire d'inhibition de la production de gaz. C'est pourquoi l'utilisation de molécules organiques modèles nous paraît constituer une approche beaucoup plus accessible à la compréhension des réactions mises en jeu. A l'IPNL, notre choix s'est porté sur des molécules gazeuses simples. La justification est exposée ultérieurement dans ce manuscrit.

Avant de présenter nos travaux, il est nécessaire d'établir un état succinct des connaissances sur la nature des colis d'enrobés bitumeux et de la matrice bitume, ainsi que sur la radiolyse des composés organiques, plus particulièrement des espèces gazeuses.

## **1.2- Les enrobés bitumeux**

Les enrobés bitumeux sont des déchets radioactifs issus du retraitement des combustibles irradiés. Après un séjour de trois ans dans le réacteur nucléaire, le plutonium et l'uranium, représentant 97% du combustible, sont extraits selon le procédé PUREX

(Plutonium Uranium Refining by EXtraction). Les 3% de déchets restants, constitués de produits de fission et d'activation, sont aujourd'hui traités par vitrification.

Toutes les étapes du retraitement génèrent des effluents liquides de faible et moyenne activités conditionnés par enrobage dans le bitume. Leur activité varie de 100 à 1500 kBq l<sup>-1</sup> pour les faibles activités et atteint 100 000 kBq l<sup>-1</sup> pour les moyennes activités.

Les effluents liquides contenant les déchets à stabiliser sont traités par co-précipitation chimique de manière à insolubiliser les radionucléides présents. En particulier, la formation d'un précipité de sulfure de cobalt permet la décontamination de l'effluent en ruthénium, antimoine et cobalt radioactifs. De tels procédés, suivis de deux étapes de décantation, permettent la concentration de l'activité dans les boues de co-précipitation. Le surnageant décontaminé est rejeté en mer après contrôle radioactif. L'opération d'enrobage des boues conduit à une dispersion homogène des composés de co-précipitation et des radioéléments dans la matrice bitume (40% de sels environ) appelée enrobé bitumeux.

La matrice bitume a été choisie pour :

- la facilité et la sûreté d'élaboration de l'enrobé (absence de réaction exothermique dans les limites du domaine utilisé lors de l'élaboration et du stockage),
- son pouvoir de confinement élevé (bonne résistance à la lixiviation, bonne tenue biologique, inertie face aux agents chimiques),
- le faible coût de sa fabrication.

Les radioéléments ne représentent que quelques ppm dans le colis. Les différents radionucléides conditionnés dans les enrobés sont essentiellement des émetteurs  $\beta, \gamma$  mais des émetteurs  $\alpha$  peuvent être présents. L'activité par colis (fût de 250 kg) est de l'ordre de 3,7 téra becquerels en  $\beta, \gamma$  et 18,5 gigabecquerels en  $\alpha$ , ce qui correspond à un débit de dose initial de respectivement 6,4 Gy h<sup>-1</sup> et 0,47 Gy h<sup>-1</sup>. Le débit de dose  $\beta, \gamma$  décroît très rapidement et devient négligeable après 100 ans alors que le débit de dose  $\alpha$  s'accroît lors de l'entreposage, d'une durée de 50 ans, par transformation de <sup>241</sup>Pu en <sup>241</sup>Am pour ne diminuer lentement qu'au-delà de 70 ans [94].

### 1.3- La matrice bitume

Les bitumes proviennent presque exclusivement du traitement des pétroles bruts. Ce sont des résidus solides dont la composition chimique varie avec l'origine du brut pétrolier et avec le processus de distillation [95]. Les bitumes sont fabriqués industriellement à partir du pétrole par distillation atmosphérique (370°C), puis distillation sous pression réduite à 400°C. Résidu de distillation sous vide, ils constituent donc la coupe la plus lourde du pétrole. Les bitumes ainsi obtenus sont dits bitumes de distillation directe.

Les différents types de bitumes fabriqués sont caractérisés par leur grade et classés selon leurs caractéristiques physiques. Plus le grade est élevé, plus un bitume est mou (ou peu visqueux).

Le bitume est composé de carbone, d'hydrogène et d'hétéro-atomes (O, N, S) en quantités plus variables. Ces derniers responsables de la fonctionnalité et de la polarité des molécules, contribuent très largement aux propriétés physiques des bitumes.



C	83 à 87 %
H	10 à 11 %
O	0,2 à 3 %
N	0,3 à 1,1 %
S	1 à 6 %

Tableau 6 : Composition du bitume (% massique) [94]

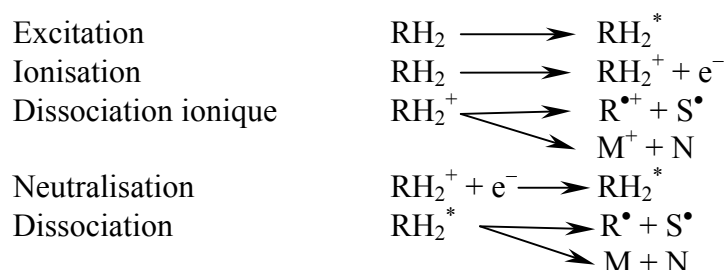
Des métaux tels que le nickel, le vanadium ou le fer sont également présents à l'état de traces. Il n'y a pratiquement pas d'alcènes dans les bitumes de distillation directe. On distingue dans les bitumes trois types de molécules :

- des hydrocarbures saturés composés de n- et iso-alcanes, et de cycloalcanes,
- des aromatiques à au moins un cycle benzénique et pouvant contenir des cycles saturés ou des chaînes alkyles,
- des composés hétéro-atomiques.

La masse moléculaire des bitumes dépend fortement de la méthode de mesure mise en œuvre. Selon Champagne [96], elle varierait de 250 à 6690 avec une valeur médiane de 2000.

#### 1.4- Radiolyse des composés organiques

Les processus primaires de la radiolyse des composés organiques peuvent être représentés par [97] :



$\text{R}^\bullet$  et  $\text{S}^\bullet$  sont des radicaux libres, M et N sont des molécules neutres,  $\text{RH}_2^*$  est une molécule excitée,  $\text{R}^{\bullet+}$  est un radical cation,  $\text{M}^+$  est un ion. L'irradiation d'un composé organique  $\text{RH}_2$  produit donc dans la matière des molécules excitées  $\text{RH}_2^*$ , des ions  $\text{RH}_2^+$  et des électrons énergétiques  $e^-$ .

Bien que tous les rayonnements ionisants donnent lieu **qualitativement** à des effets chimiques similaires, nous nous sommes focalisés sur les irradiations induites par des protons.

Les publications relatant les irradiations d'espèces gazeuses induites par des protons sont peu nombreuses.

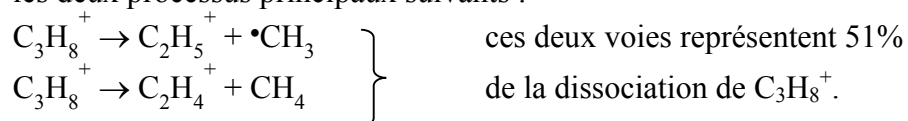
En 1973, Christensen *et al.* [98] réalisaient une des premières études de radiolyse pulsée. En mesurant les densités optiques de différents gaz irradiés, ils mirent en évidence la formation du radical méthyle lors de l'irradiation du méthane, du radical éthyle pour l'éthane, etc....

20 ans plus tard, Ben-Itzhak *et al.* étudiaient la fragmentation du méthane induite par un faisceau de protons de 4 MeV [99] et comparaient les fragments obtenus avec ceux formés lors d'une irradiation par des électrons. On retiendra de ces travaux que lors des collisions (protons ou électrons) l'ion moléculaire  $\text{CH}_4^+$  est majoritairement produit, mais que la plupart

de ces ions sont instables et se dissocient rapidement en ions  $\text{CH}_3^+$  principalement. L'auteur précise que la différence entre la fragmentation induite par l'impact d'électrons et celle induite par un faisceau de protons donne généralement peu d'écarts. Cette information est en accord avec Spinks and Woods [97].

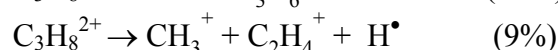
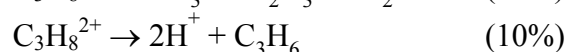
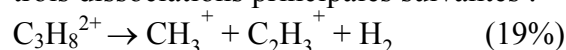
La littérature étant peu fournie au niveau des irradiations induites par des protons, et compte-tenu des résultats précédents, nous avons également examiné les études faites à partir de faisceaux d'électrons.

En 2002, Vidal *et al.* [100-102] confirmaient les résultats de Ben-Itzhak relatifs au méthane. En ce qui concerne le propane, son ionisation conduit à la formation des ions  $\text{C}_3\text{H}_8^+$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8^{2+}$  et  $\text{C}_3\text{H}_8^{3+}$ . Seulement 12% des ions  $\text{C}_3\text{H}_8^+$  sont stables, les autres se dissocient rapidement selon les deux processus principaux suivants :



$\text{C}_3\text{H}_8^+$  peut donc éliminer facilement  $\bullet\text{CH}_3$  ou une molécule de méthane qui pourra elle même être ionisée.

$\text{C}_3\text{H}_8^{2+}$  peut se dissocier en formant un dication ou plus majoritairement deux cations selon les trois dissociations principales suivantes :



$\text{C}_3\text{H}_8^{3+}$  tend à se dissocier en fragments ioniques les plus petits possibles.

Quant aux irradiations induites par des photons  $\gamma$ , Spinks and Woods [97] donnaient déjà en 1964 les rendements radiolytiques des divers produits issus de la radiolyse du méthane et de l'éthane. Nous retiendrons  $G(\text{H}_2) = 6,4$  molécules pour 100 eV déposés dans le cas de l'irradiation du méthane pur et  $G(\text{H}_2) = 6,8$  molécules pour 100 eV déposés dans le cas de la radiolyse de l'éthane pur.

Cette étude bibliographique met en évidence la formation d'hydrogène lors de l'irradiation des alcanes. Dans le cas du propane, on assiste également à la production de méthane.

## 1.5- Méthodologie

Les expériences sont divisées en deux parties :

- la synthèse des catalyseurs et leurs caractérisations physico-chimiques avant et après réaction en présence du rayonnement et des autres produits formés (IRC et ENSMSE),
- l'étude de l'effet des irradiations gamma et des protons sur des charges modèles en présence et en absence de catalyseur (IRC et IPNL).

L'approche expérimentale veillera à harmoniser les travaux effectués à l'IRC, à l'ENSMSE et à l'IPNL, afin de prendre en compte l'ensemble des résultats obtenus au cours de l'étude et de maintenir la cohérence d'ensemble des études confiées aux trois laboratoires.

Dans ce mémoire ne seront développés que les travaux relatifs au programme proposé par le groupe Aval du Cycle Electronucléaire de l'IPNL. Ceux-ci ont fait l'objet du stage de D.E.A. de Caroline Pichon.

### **Plan d'expériences**

La radioactivité  $\alpha$  constituant le plus grand danger radiologique à long terme du stockage des déchets radioactifs, il est indispensable d'étudier l'influence de ce type d'irradiation sur la production de gaz de radiolyse.

#### *1- Irradiations*

Les irradiations étant réalisées sur l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'IPNL, l'énergie des particules  $\alpha$  ne peut excéder, pour des raisons techniques, 3,8 MeV. Nous avons choisi de simuler l'irradiation  $\alpha$  par des protons.

- Ce choix repose sur une contrainte expérimentale. En effet, le pouvoir d'arrêt des particules  $\alpha$  étant onze fois plus grand que celui des protons à l'énergie choisie, une grande partie de l'énergie serait perdue après la traversée de la fenêtre par les  $\alpha$ , fenêtre permettant l'extraction du faisceau à l'air.

- Ce choix se justifie par le fait qu'il s'agit d'interactions électroniques dans les deux cas. C'est par le rapport des pouvoirs d'arrêt que la simulation est mise en œuvre.

#### *2- Analyse qualitative en ligne par spectrométrie de masse*

Les espèces gazeuses formées au cours des irradiations sont analysées par spectrométrie de masse en ligne sur la voie de faisceau. Le spectromètre de masse utilisé est un appareil Balzers (Quadstar 422 QMS 200) dont la plage de masses s'étend de 0 à 200 u et dont le détecteur est un channeltron.

Un spectromètre de masse transforme des molécules gazeuses en ions, puis il trie les ions formés suivant leur rapport masse/charge. Il doit également éventuellement les fragmenter, les détecter et traiter les données.

Dans le cadre de l'étude, il permet de :

- caractériser l'atmosphère résiduelle avant irradiation,
- acquérir le spectre de masse du propane avant et après irradiation,
- mettre en évidence la formation d'hydrogène, de méthane, ...

Le spectromètre de masse consomme un très grand volume de gaz lors de l'acquisition d'un spectre. C'est pourquoi nous n'observerons pas l'évolution des espèces formées par la radiolyse de l'alcane étudié pendant l'irradiation par le faisceau de protons. Par contre, il nous fournira une information qualitative immédiatement après l'irradiation.

#### *3- Mesure de la production d'hydrogène par détection catharométrique*

Afin de quantifier le nombre de moles d'hydrogène formé, des prélèvements du gaz irradié sont injectés dans un chromatographe en phase gazeuse équipé d'une détection catharométrique.

C'est un appareil simple et robuste, à réponse universelle, mais relativement peu sensible. Son principe repose sur la différence de conductivité thermique et de capacité calorifique du gaz vecteur pur et du gaz vecteur chargé des molécules de soluté.

Le gaz vecteur utilisé est l'azote. L'étalonnage de l'appareil est réalisé avec des mélanges étalons d'hydrogène et d'argon présents dans différentes proportions.

#### *4- Analyse des molécules organiques par détection à ionisation de flamme (FID)*

Bien que jusqu'à présent, nous nous soyons focalisés sur la production d'hydrogène, l'analyse des molécules organiques sera réalisée dans une seconde étude par détection à ionisation de flamme (FID).

C'est un détecteur beaucoup plus sensible que le catharomètre, mais moins universel, car il ne donne de réponse qu'aux composés organiques. Il a aussi l'inconvénient, contrairement au catharomètre, de détruire le soluté qui le traverse, car son principe est de brûler, dans une flamme d'hydrogène, l'effluent apporté par de l'azote (gaz vecteur). Le détecteur FID ne permet pas de mesurer l'hydrogène.

Pour identifier les pics chromatographiques obtenus, il est nécessaire de faire un étalonnage. Cependant, il faut connaître à l'avance les espèces produites, afin de comparer les temps de rétention. L'identification sera donc faite par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CG/SM). Après identification des pics chromatographiques, nous pourrions déterminer les taux de conversion du gaz irradié.

#### *5- Identification des molécules organiques par couplage CG/SM*

La chromatographie en phase gazeuse permettra de séparer les différents gaz présents après l'irradiation. Le spectromètre de masse associé conduira à l'obtention du spectre de masse de chacun des constituants et bien souvent à leur identification.

### **Choix du catalyseur**

Des expériences préliminaires réalisées par l'équipe de l'IRC ont montré que les oxysulfures de cobalt  $\text{Co}(\text{OH})_x(\text{SH})_y$ , préparés à l'IRC, sont plus actifs que les sulfures  $\text{CoS}$  et  $\text{CoS}_2$  vis-à-vis du phénomène d'inhibition de la production d'hydrogène. Nous avons donc choisi de travailler avec ces oxysulfures.

### **Choix des molécules modèles**

Les réactions de déshydrogénation et de dégradation semblent être celles mises en jeu au cours de la radiolyse et l'inhibition du dégagement de l'hydrogène pourrait être due à une consommation de ce gaz au cours d'une hydrogénation. Nous simulerons ces différentes réactions à l'aide de molécules simples. L'IPNL a pris en charge les expériences de radiolyse induite par particules chargées. Les irradiations seront réalisées sur la voie de faisceau extrait conçue et développée, en partie, à l'initiative de cette étude. Le parcours des particules chargées en phase gazeuse étant plus grand qu'en phase liquide, les molécules irradiées de type alcanes linéaires seront à l'état gazeux à température ambiante. Nous avons choisi de débuter avec du propane. Les produits de fragmentation sont différents des produits

d'irradiation et l'étude bibliographique menée précédemment a conclu à la production d'hydrogène et de méthane lors de son irradiation.

## 1.6- Moyens et conditions d'irradiation

### Voie de faisceau extrait et cellule d'irradiation

Le faisceau de protons est généré par l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'IPNL. Ces études d'irradiation ont nécessité la conception, puis la mise en place d'une voie de faisceau extrait. A cette voie de faisceau extrait est associée une cellule d'irradiation qu'il a été nécessaire de réaliser (Figure 40 : Voie de faisceau extrait en configuration irradiation). Les protons accélérés sous vide ( $10^{-6}$  mbar) sont extraits de la voie de faisceau après avoir traversé une fenêtre mince de havar (alliage ferreux de haute résistance mécanique). En sortie de la fenêtre, ils pénètrent dans la cellule d'irradiation où se trouve le propane et pour certaines expériences, le « catalyseur », et s'y arrêtent.

La cellule d'irradiation est un cylindre creux dont une extrémité comporte un bouchon qui sert de support au catalyseur et l'autre extrémité permet le passage de la fixation de la fenêtre. L'irradiation ou non de l'oxysulfure de cobalt sera obtenue en ajustant la pression du gaz dans la cellule dont la longueur globale est de 103 mm ; le parcours des protons dans le gaz dépendant de la pression imposée dans la cellule (Tableau 7. Ces valeurs ont été obtenues à l'aide du code de calcul « Stopping Power and Range of Ions in Matter » de Ziegler et Biersack [3]).

Pression (atm)	1,6	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5
Parcours (mm)	35,1	54,5	62,5	70,3	80,3	93,7	109

*Tableau 7 : variation du parcours des protons dans le propane en fonction de la pression imposée dans la cellule d'irradiation.*

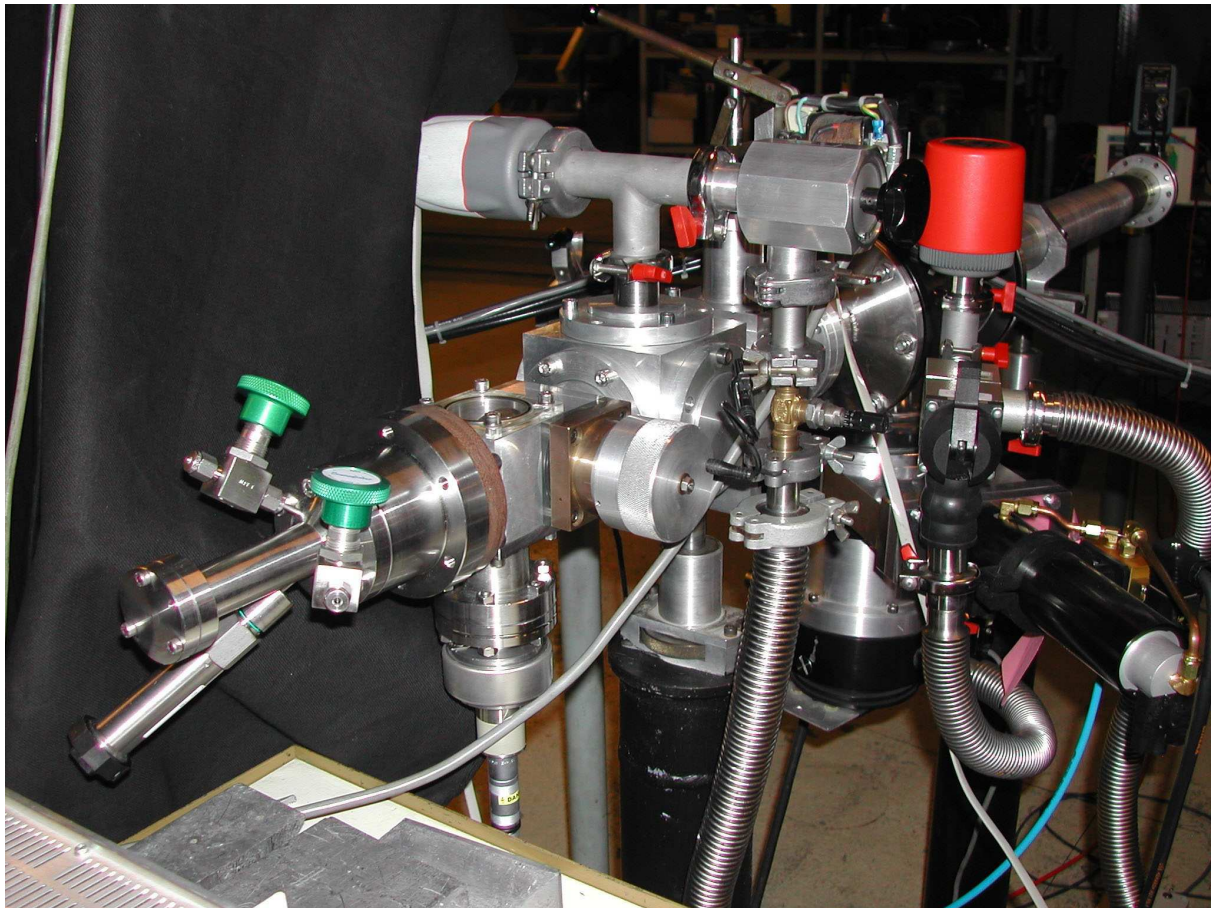
La cellule comporte trois piquages :

- le premier est utilisé en permanence pour le capteur piézoélectrique qui est un capteur absolu de la pression insensible à la nature du gaz,
- le deuxième est utilisé pour le prévidage, l'introduction du gaz et les prélèvements en vue d'une analyse chromatographique en phase gazeuse (CPG),
- le troisième est raccordé au spectromètre de masse et permet l'analyse de la phase gazeuse avant et après irradiation.

Il est à noter que la voie de faisceau extrait peut également être configurée pour permettre des analyses physico-chimiques (des expériences PIXE ont déjà donné des résultats concluants).

### Paramètres d'irradiation

Les protons sont accélérés à une énergie de 3,5 MeV. A une énergie plus élevée, l'instabilité du faisceau pourrait perturber les expériences. A une énergie plus faible, les volumes irradiés seraient moindres.



*Figure 40 : Voie de faisceau extrait en configuration irradiation.*

Ce faisceau va traverser la fenêtre de sortie de la voie de faisceau extrait; celle-ci possède une épaisseur de 15  $\mu\text{m}$  de havar. Le parcours des protons de 3,5 MeV dans 1e fer (principal constituant de l'havar) est de 45  $\mu\text{m}$  (calcul SRIM). Après la fenêtre, les protons pourront encore parcourir  $45 - 15 = 30 \mu\text{m}$ , ce qui correspond à une énergie de 2,75 MeV.

Les autres paramètres d'irradiations seront variables.

- L'intensité du courant du faisceau. Sa modification entraînera une variation du débit de dose.

- La durée d'irradiation. Plus elle sera grande, plus la dose absorbée sera élevée pour une intensité de courant donnée.

- La pression à l'intérieur de la cellule d'irradiation. En modifiant la quantité de matière présente, nous modifions également le parcours des protons (tableau 7). C'est en jouant sur la pression imposée dans la cellule d'irradiation que nous permettons ou non l'irradiation du catalyseur. L'irradiation est obtenue à une pression de 0,5 atmosphère.

- La température à l'intérieur de la cellule. La variation de ce paramètre conduira à la modification de la cinétique des réactions (radiolyse et/ou catalyse). En élevant la température, nous pourrions également supprimer les traces d'eau présentes. Ces expériences seront réalisées ultérieurement.

### 1.7- Dose absorbée et rendement radiolytique de l'hydrogène

Afin de pouvoir décrire quantitativement les phénomènes mis en jeu lors des mécanismes de radiolyse, il est nécessaire de définir la dose de rayonnement absorbée par le système irradié.

#### Dose absorbée

La dose est définie comme la quantité d'énergie déposée par unité de masse du milieu :

$$D = \frac{\Delta E}{\Delta m} \quad (1)$$

avec : D : la dose absorbée par le milieu en gray (Gy),  $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J kg}^{-1}$   
 $\Delta E$  : l'énergie en joules communiquée par les rayonnements à la matière de masse  $\Delta m$  (en kg).

Soit :

$$D = \frac{10^{13} \times E_p \times i_{\text{faisceau}} \times t_{\text{irr}} \times R \times T}{P \times V_T \times M} \quad (2)$$

où : D : la dose absorbée par le gaz irradié (en Gy),  
 $E_p$  : l'énergie des protons à la sortie de la fenêtre en MeV,  
 $i_{\text{faisceau}}$  : l'intensité du faisceau en ampère,  
 $t_{\text{irr}}$  : le temps d'irradiation en seconde,  
R : la constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  
T : la température en Kelvin ( $T = 298 \text{ K}$ ),  
 $V_T$  : le volume total en  $\text{cm}^3$ ,  
P : la pression en millibar,  
M : la masse molaire du gaz irradié.

Remarque sur la définition du volume irradié :

Les électrons éjectés après ionisation (induite par rayonnement), peuvent eux même être suffisamment énergétiques pour produire ultérieurement des ionisations et des excitations. Si l'énergie de ces électrons secondaires est relativement petite, leur parcours dans les liquides ou les solides seront petits et chaque ionisation secondaire qu'ils induiront sera située à proximité de l'ionisation initiale. Par contre, dans les gaz, ces électrons couvriront un volume plus important.

Si on suit ce raisonnement dans le cas de l'irradiation d'un solide, le volume irradié correspondra grossièrement au volume de la trace du faisceau. Dans le cas d'un gaz, il correspondra au volume total de la cellule d'irradiation, du fait de l'agitation des molécules gazeuses. Nous supposons donc que l'irradiation est homogène dans tout le volume.

Le volume total de la cellule d'irradiation est de  $21,02 \text{ cm}^3$ .

### Rendement radiolytique de l'hydrogène

Dans le but de comparer la quantité d'hydrogène produite au cours des différentes expériences d'irradiation, il est également nécessaire de définir le rendement radiolytique de l'hydrogène. Celui-ci correspond au nombre de molécules de  $H_2$  formées pour 100 eV déposés dans le système. Il est noté :

$$G(H_2) = \frac{N_{H_2} \times 100}{E_{\text{déposée}}} \quad (3)$$

où :  $N_{H_2}$  : le nombre de molécules de  $H_2$  formées après irradiation d'une masse  $m$  de gaz,  
 $E_{\text{déposée}}$  : l'énergie déposée dans le système en eV.

Soit :

$$G(H_2) = \frac{n_{H_2} \times N_a \times 100}{E_p \times 10^6 \times n_{p/s} \times t_{\text{irr}}} \quad (4)$$

avec :  $n_{H_2}$  : le nombre de moles de  $H_2$  formées,  
 $N_a$  : le nombre d'Avogadro ( $N_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ),  
 $E_p$  : l'énergie des protons à la sortie de la fenêtre en MeV,  
 $n_{p/s}$  : le nombre de protons incidents par seconde,  
 $t_{\text{irr}}$  : le temps d'irradiation en seconde.

### **1.8- Résultats expérimentaux et interprétation**

Avant de débiter les expériences d'irradiation du catalyseur, il est nécessaire d'étudier l'influence des paramètres d'irradiation (durée, intensité du faisceau, pression) sur la production d'hydrogène ainsi que sur le rendement radiolytique.

Toute expérience d'irradiation est précédée d'une analyse par spectrométrie de masse de l'atmosphère résiduelle régnant à l'intérieur de la cellule. Celle-ci doit contenir un minimum d'air et d'eau car la radiolyse de l'eau forme beaucoup d'hydrogène. Le pompage primaire permet donc de « nettoyer » la cellule. Sur le spectre acquis (figure 41), nous observons des traces de  $H_2$  ( $m/z = 2$ ), d'eau ( $m/z = 18$ ), de  $N_2$  et de  $CO$  ( $m/z = 28$ ), de  $CO_2$  ( $m/z = 44$ ).

Après introduction du gaz à l'intérieur de la cellule à la pression désirée, nous enregistrons le spectre de masse du propane avant irradiation ; la fragmentation du propane non irradié conduisant à la formation de  $H_2^+$ . (figure 42).

L'irradiation achevée, une fraction du propane irradié est prélevée dans le but de déterminer précisément, par détection catharométrique, la quantité d'hydrogène formé. De façon grossière mais également extrêmement rapide, cette formation d'hydrogène est mise en évidence par comparaison des spectres du propane irradié (figure 43) et du propane non irradié (figure 44), spectres acquis par le spectromètre de masse en ligne sur la voie de faisceau extrait.



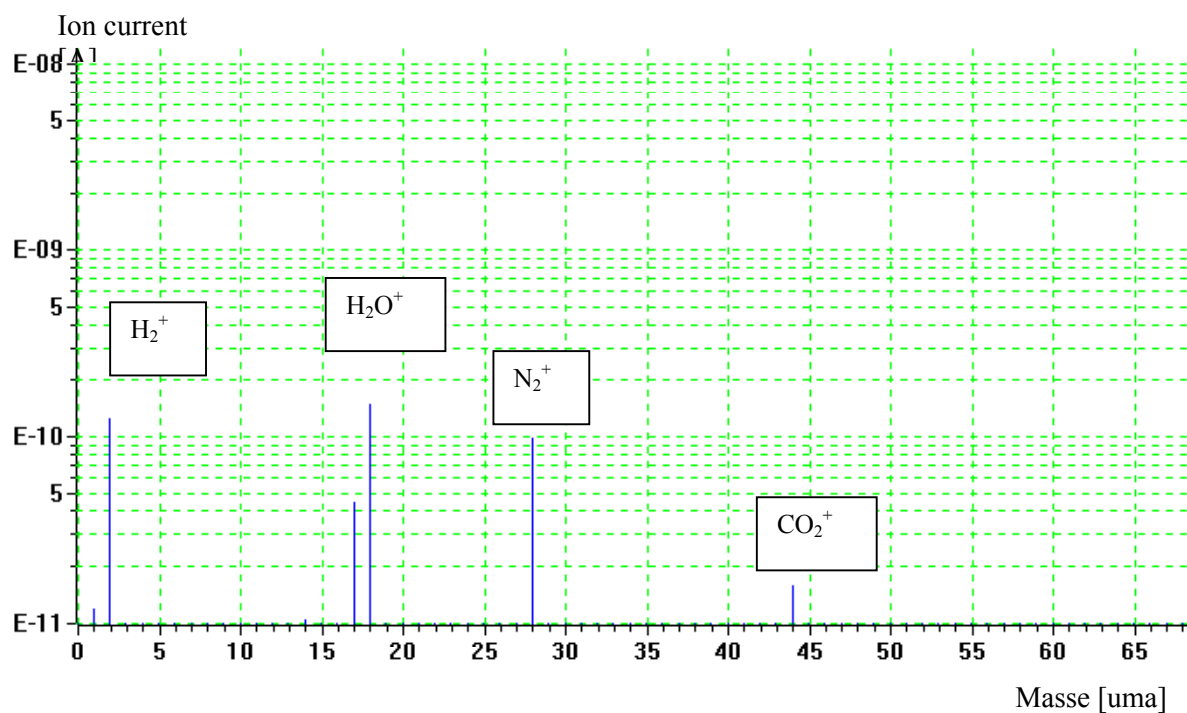


Figure 41 : Spectre de masse type du vide à l'intérieur de la cellule.

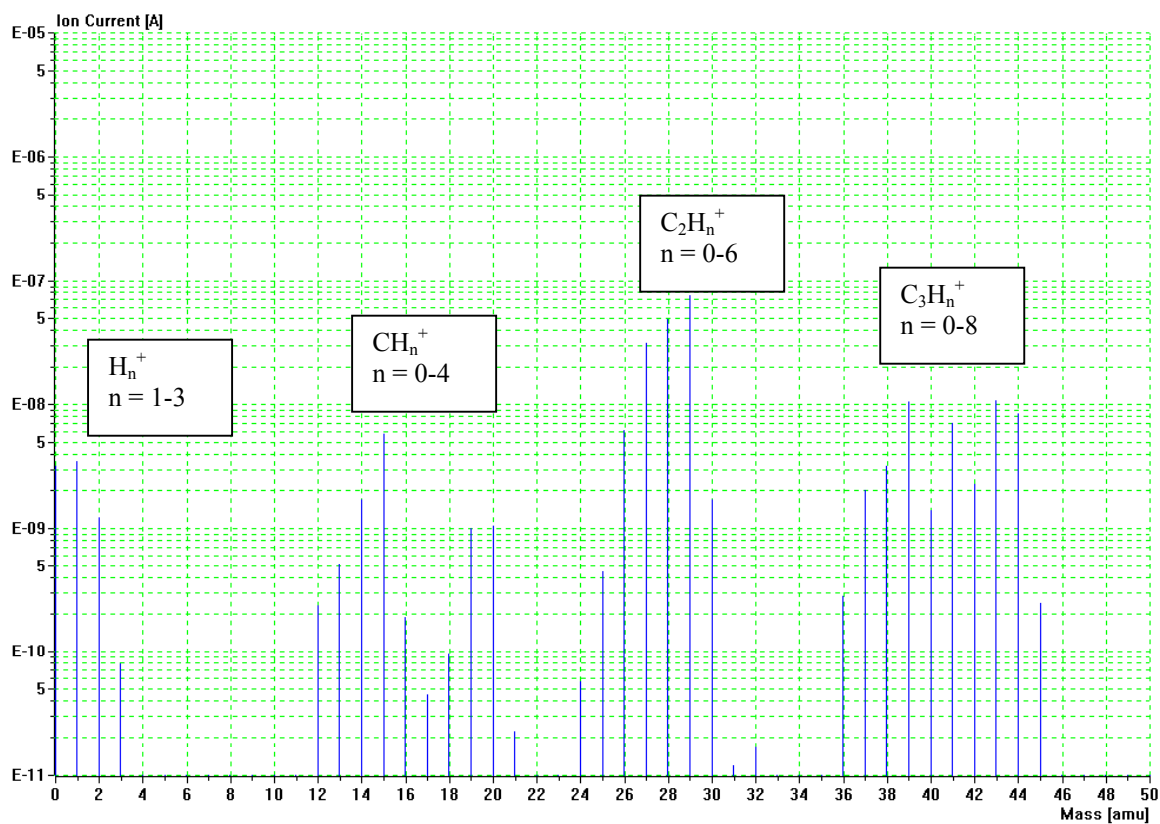


Figure 42 : Spectre de masse type du propane non irradié

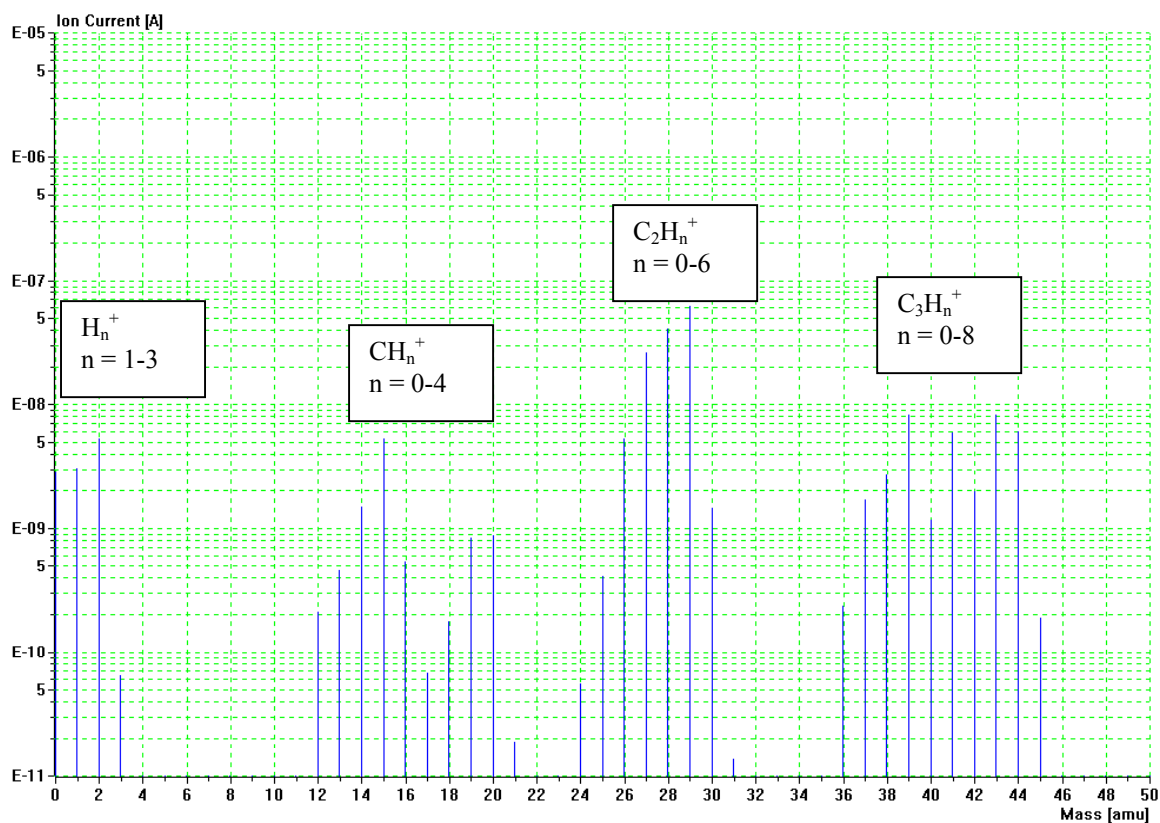


Figure 43 : Spectre de masse type du propane après irradiation

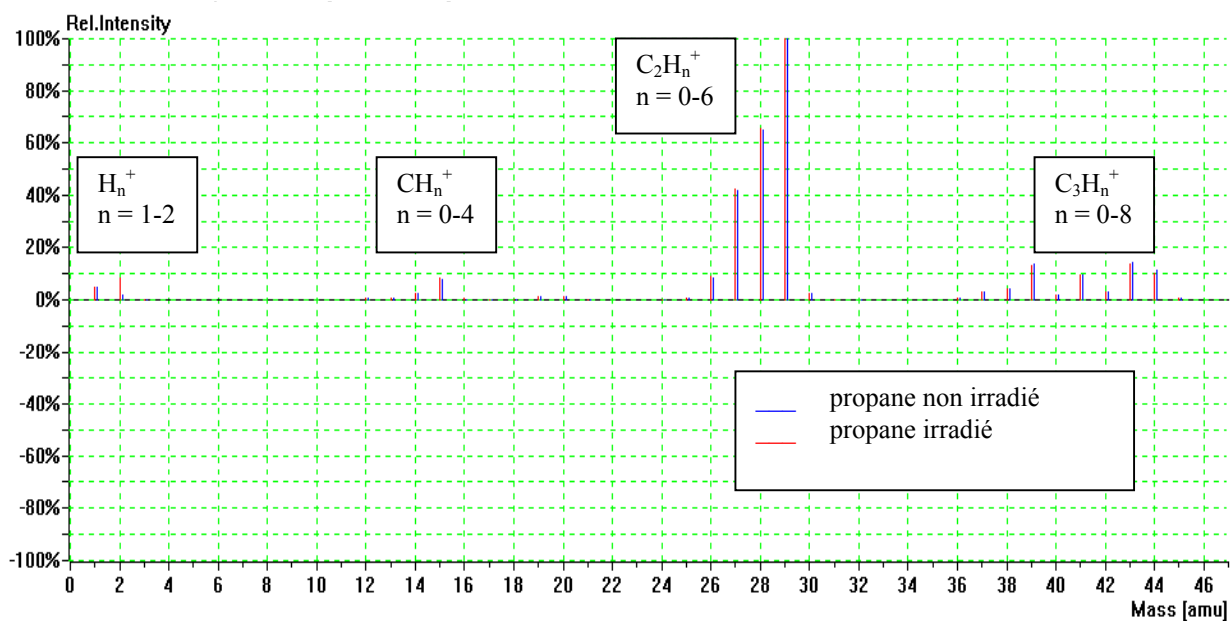


Figure 44 : Spectre de masse type du propane avant et après irradiation

### **Influence de la durée d'irradiation**

Nous avons étudié la variation de la production d'hydrogène en fonction de la durée d'irradiation, c'est-à-dire de la dose absorbée. Nous travaillons à débit de dose constant, donc d'après l'équation (2), la variation de la dose est proportionnelle à la variation de la durée d'irradiation.

Les paramètres invariants sont les suivants :

- énergie des protons en sortie de la fenêtre de havar :  $E_p = 2,75 \text{ MeV}$ ,
- intensité du faisceau :  $i = 10 \text{ nA}$ ,
- pression du propane dans la cellule :  $P = 1,6 \text{ atm}$ .

Les doses absorbées correspondant aux différents temps d'irradiation sont présentées dans le tableau 8.

Essai n°	D (MGy)	$t_{\text{irr}}$ (s)	$n_{\text{H}_2}$ total formé (mol)	$G(\text{H}_2)$
07	0,8	1800	$1,7 \cdot 10^{-5}$	3,31
10	0,8	1800	$2,2 \cdot 10^{-5}$	4,28
03	1,2	2700	$2,3 \cdot 10^{-5}$	2,98
04	1,2	2700	$2,7 \cdot 10^{-5}$	3,50
06	2,4	5400	$4,4 \cdot 10^{-5}$	2,85
09	2,4	5400	$5,0 \cdot 10^{-5}$	3,24
08	3,2	7200	$6,4 \cdot 10^{-5}$	3,11

*Tableau 8 : Dose absorbée, nombre de moles d'hydrogène formé et rendement radiolytique déterminés pour différentes durées d'irradiation du propane.*

La superposition des chromatogrammes obtenus par détection catharométrique pour ces différentes doses absorbées est représentée sur la figure 45.

Nous observons deux pics : l'un relatif à l'argon et l'autre relatif à l'hydrogène. La surface des pics étant proportionnelle à la quantité de matière des gaz, nous constatons que la quantité d'hydrogène formée augmente avec la dose absorbée. D'autre part, la courbe « nombre de moles d'hydrogène formé en fonction de la dose » (figure 46) est une droite passant par zéro. Par conséquent, la quantité totale d'hydrogène formée est bien proportionnelle à la dose absorbée, pour des doses d'irradiation inférieures à 3,2 MGy. L'équation de la droite s'écrit :  $n_{\text{H}_2} = 1,9 \cdot 10^{-5} D$ , où  $n_{\text{H}_2}$  est exprimé en moles et D en MGy.

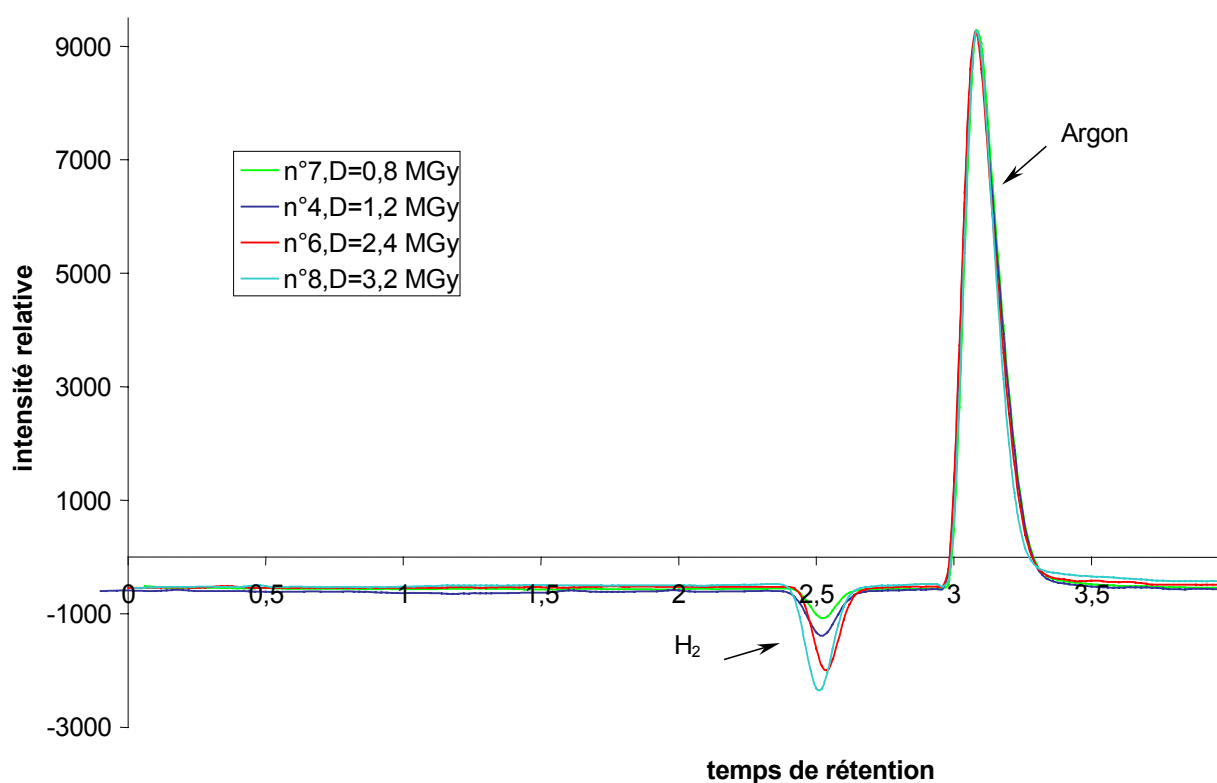


Figure 45: Chromatogrammes obtenus par détection catharométrique. Variation du nombre de moles d'hydrogène produit en fonction de la dose absorbée.

Les valeurs du rendement radiolytique  $G(H_2)$  déterminées à partir du nombre de moles d'hydrogène formé au cours de la radiolyse du propane pour différentes durées d'irradiation sont regroupées dans le tableau 8. Nous vérifions bien que  $G(H_2)$  reste constant ( $G(H_2) = 3,3 \pm 0,4$ ) et qu'il est indépendant de la dose absorbée dans les conditions d'irradiation imposées. D'autre part, cette valeur de  $G(H_2)$  est du même ordre de grandeur que les valeurs trouvées dans la littérature [97].

	Irradiation $\alpha$	Irradiation $\gamma$	Irradiation électrons (800 keV)
Propane	8,2		
Cyclohexane Vapeur	8		
Cyclohexane liquide		5,7	5,7

Tableau 9 : Valeurs de  $G(H_2)$  déterminées pour divers types d'irradiation.

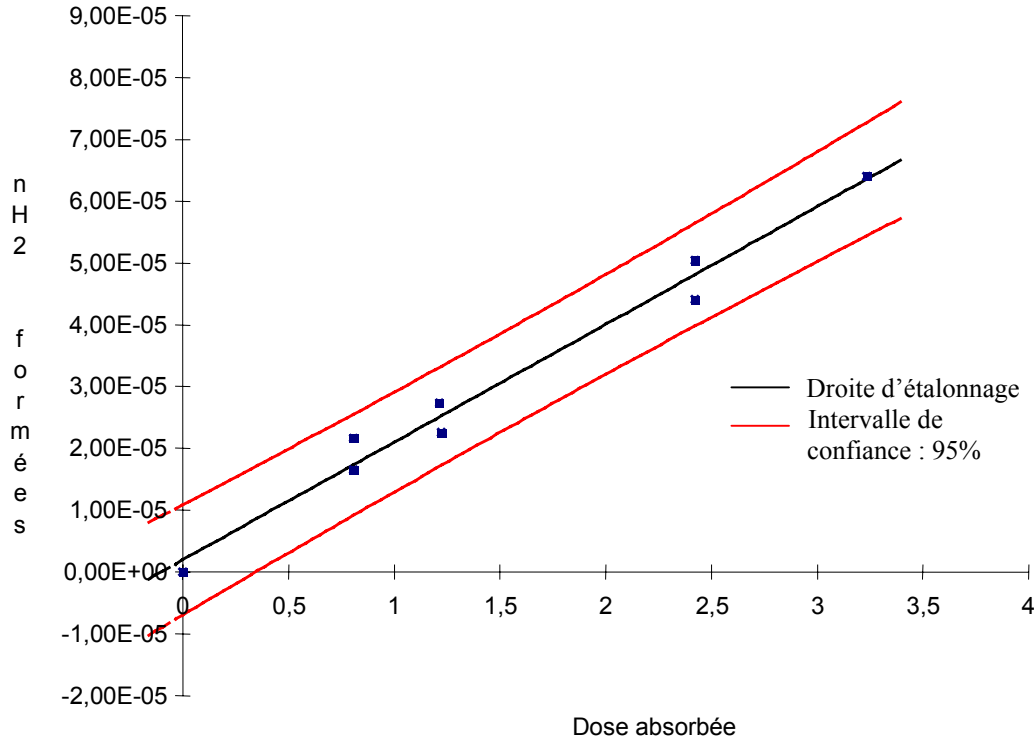


Figure 46 : tracé de la droite «  $n_{H_2}$  total formé =  $f(D)$  »  
(coefficient de corrélation :  $R = 0,981$ ; écart-type :  $\sigma = 1,08 \cdot 10^{-6}$ )

### Influence de l'intensité du faisceau

Afin de pouvoir observer, en des temps raisonnables, les évolutions du système irradié, nous sommes obligés d'accélérer les phénomènes en appliquant des débits de dose supérieurs à ceux mesurés en phases d'entreposage ou de stockage. Il nous est donc indispensable de vérifier l'indépendance de la production d'hydrogène vis-à-vis du débit de dose. C'est par la variation de l'intensité du courant du faisceau que nous modifions le débit de dose absorbée par le système.

Le débit de dose  $\dot{D}$  n'est autre que la dose divisée par le temps d'irradiation. Cette grandeur traduit une mesure instantanée et locale. C'est pourquoi nous considérerons le volume irradié comme étant le volume de la trace du faisceau à un instant  $t$ . Il sera donc fonction du diamètre du faisceau ( $\phi = 0,5$  cm) et du parcours des protons dans le propane (qui dépend de la pression imposée) (tableau 7).

$$\dot{D} = \frac{10^{13} \times E_p \times i_{\text{faisceau}} \times R \times T}{P \times \pi \times \left(\frac{\phi}{2}\right)^2 \times R_p \times M} \quad (5)$$

Où :  $\dot{D}$  = le débit de dose en gray par seconde,  
 $E_p$  = l'énergie des protons à la sortie de la fenêtre,  
 $i_{\text{faisceau}}$  = l'intensité du faisceau en ampère,

$R$  = la constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  
 $T$  = la température en kelvin (298 K),  
 $P$  = la pression en millibar,  
 $\phi$  = le diamètre du faisceau,  
 $R_p$  = le parcours des protons de 2,75 MeV dans le propane (en cm),  
 $M$  = la masse molaire du propane (44 g/mol).

Dans cette série d'expériences, les paramètres invariants sont les suivants :

- énergie des protons en sortie de la fenêtre de havar :  $E_p = 2,75 \text{ MeV}$ ,
- dose absorbée :  $D = 1,2 \text{ MGy}$ ,
- pression du propane dans la cellule :  $P = 1,6 \text{ atm}$ .

D'après l'équation 2, pour que la dose reste constante lorsque l'intensité du faisceau varie, il faut que le temps d'irradiation varie.

Le tableau 10 résume les différentes intensités et durées d'irradiation utilisées ainsi que les débits de dose correspondant.

Essai n°	$i_{\text{faisceau}}$ (nA)	$D^*$ (MGy /h)	$t_{\text{irr}}$ (s)	$n_{\text{H}_2}$ total formé (mol)	$G(\text{H}_2)$
11	5	25	5400	$2,8 \cdot 10^{-5}$	3,63
12	5	25	5400	$2,7 \cdot 10^{-5}$	3,5
03	10	50	2700	$2,3 \cdot 10^{-5}$	2,98
04	10	50	2700	$2,7 \cdot 10^{-5}$	3,5
13	15	75	1800	$2,5 \cdot 10^{-5}$	3,24
14	15	75	1800	$2,7 \cdot 10^{-5}$	3,5

*Tableau 10 : Intensités et durées d'irradiation, débits de dose correspondant ; nombre de moles d'hydrogène formé au cours de la radiolyse du propane pour ces différents débits de dose et valeurs de  $G(\text{H}_2)$  correspondant.*

Au vu des chromatogrammes obtenus pour les différents débits de dose étudiés (figure 47), nous constatons que la quantité d'hydrogène formée est constante et de l'ordre de  $(2,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$  mole (tableau 10). D'autre part, la courbe « nombre de moles d'hydrogène formé en fonction du débit de dose » (figure 48), pratiquement parallèle à l'axe des abscisses, confirme l'indépendance de la production d'hydrogène vis-à-vis du débit de dose, pour des débits inférieurs à 75 MGy/h.

D'après les valeurs de  $G(\text{H}_2)$  calculées à partir du nombre de moles d'hydrogène formé au cours de la radiolyse du propane et de la durée d'irradiation, nous pouvons conclure que le rendement radiolytique reste à peu près constant ( $G(\text{H}_2) = 3,4 \pm 0,2$ ) et qu'il est indépendant du débit de dose dans les conditions d'irradiation imposées.

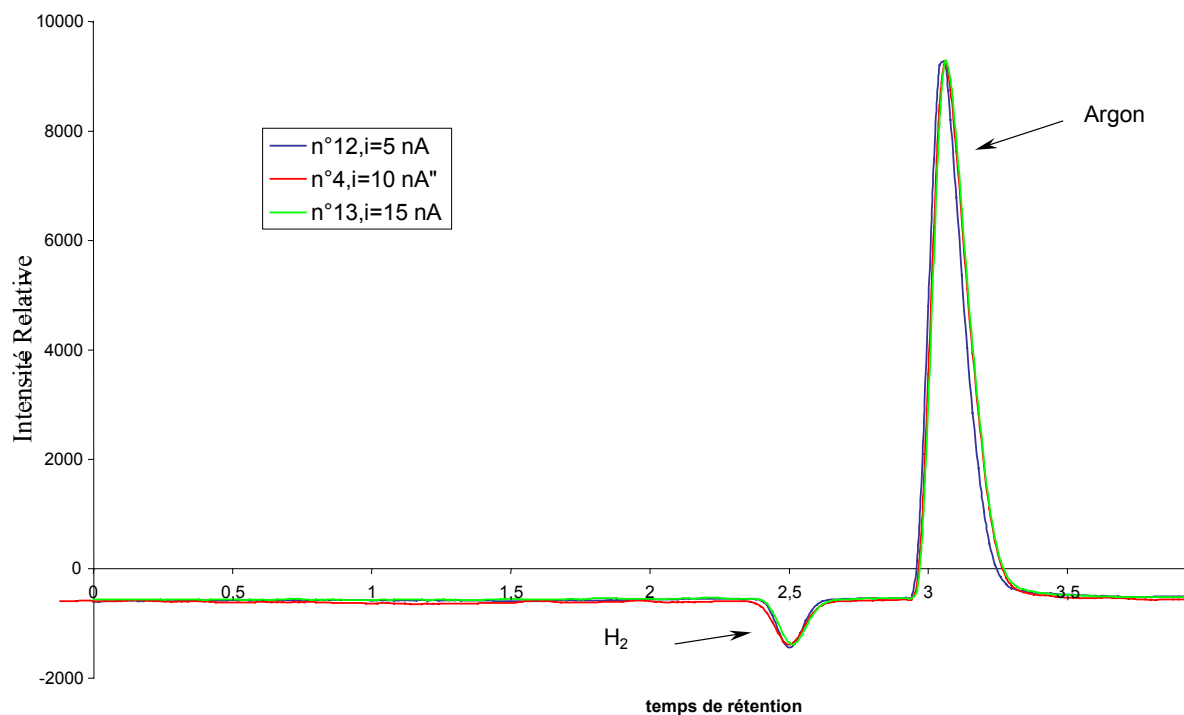


Figure 47 : Chromatogrammes obtenus par détection catharométrique, variation du nombre de moles d'hydrogène produit en fonction de l'intensité du faisceau

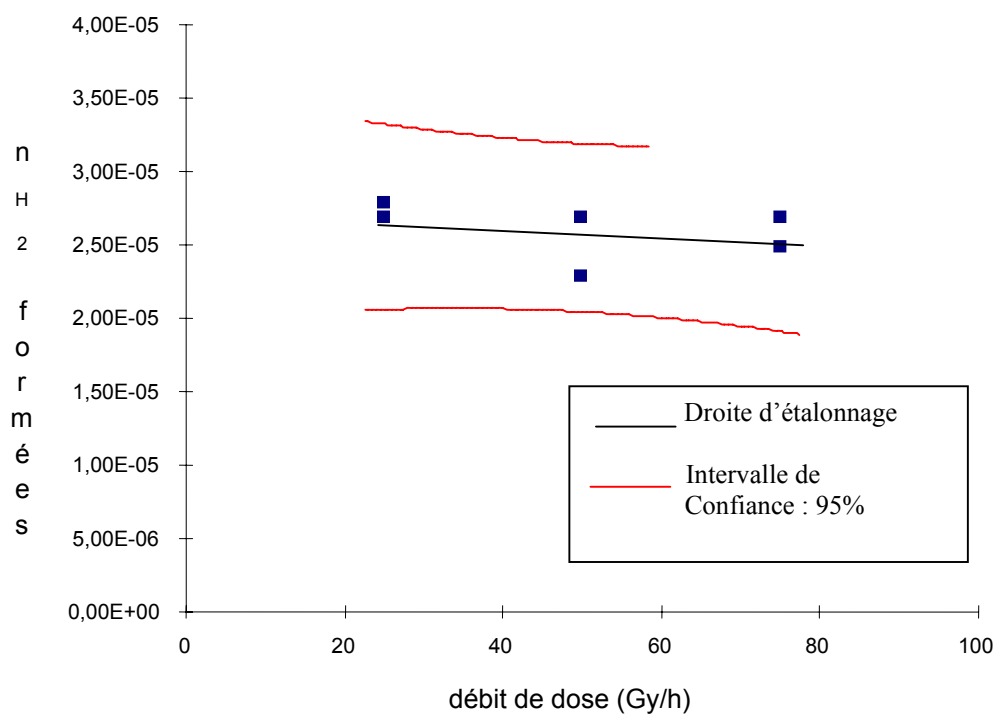


Figure 48 : tracé de la droite «  $n_{H_2}$  total formé =  $f(D^\circ)$  » (écart-type :  $\sigma = 6,041 \cdot 10^{-7}$ )

### Influence de la pression à l'intérieur de la cellule

L'irradiation du catalyseur est rendue possible grâce à la variation de la pression à l'intérieur de la cellule d'irradiation, celle-ci entraînant la modification du parcours des protons. Afin de valider cette pratique expérimentale, nous devons vérifier que la production d'hydrogène ainsi que le rendement radiolytique sont indépendants de la pression.

Les paramètres invariants sont :

- énergie des protons en sortie de la fenêtre de havar :  $E_p = 2,75 \text{ MeV}$ ,
- intensité du faisceau :  $i = 10 \text{ nA}$ ,
- dose absorbée :  $D = 1,2 \text{ MGy}$ ,
- débit de dose :  $D^\bullet = 50 \text{ MGy/h}$ .

Deux valeurs de pression ont été étudiées : 1 et 1,6 atmosphère. Les durées d'irradiation correspondant à celles-ci sont regroupées dans le tableau 11.

Essai n°	$t_{\text{irr}}$ calculé (s)	P (atm)	$n_{\text{H}_2}$ total formé (mol)	$G(\text{H}_2)$
03	2640	1,6	$2,3 \cdot 10^{-5}$	2,98
04	2640	1,6	$2,7 \cdot 10^{-5}$	3,5
15	1650	1	$1,5 \cdot 10^{-5}$	2,92
16	1650	1	$1,4 \cdot 10^{-5}$	2,72

*Tableau 11 : Durées d'irradiation correspondant aux deux valeurs de pression étudiées et valeurs de  $G(\text{H}_2)$  calculées à partir du nombre de moles d'hydrogène formé au cours de la radiolyse du propane.*

Remarque : La durée réelle de l'irradiation diffère légèrement du temps calculé. Par exemple, à la pression de 1 atmosphère, il faut 1650 secondes pour atteindre une dose de 1,2 MGy. Mais, le manque de précision de l'intégrateur nous oblige à accumuler un nombre de coups de  $17 \cdot 10^4$  soit 1700 secondes. A 1,6 atmosphère, le temps expérimental est de 2700 secondes.

D'après les chromatogrammes obtenus pour les pressions de 1 et 1,6 atmosphère de propane (figure 49), la quantité d'hydrogène formée augmente avec la pression imposée dans la cellule. D'autre part, la courbe « nombre de moles d'hydrogène formé en fonction de la pression de propane » (figure 50) est une droite passant par zéro. Par conséquent, la quantité d'hydrogène formée (tableau 11) est bien proportionnelle à la pression de propane imposée à l'intérieur de la cellule, pour des pressions inférieures à 1,6 atmosphère. L'équation de la droite s'écrit :  $n_{\text{H}_2} = 1,6 \cdot 10^{-5} P$ , où  $n_{\text{H}_2}$  est exprimé en moles et P en atmosphère.



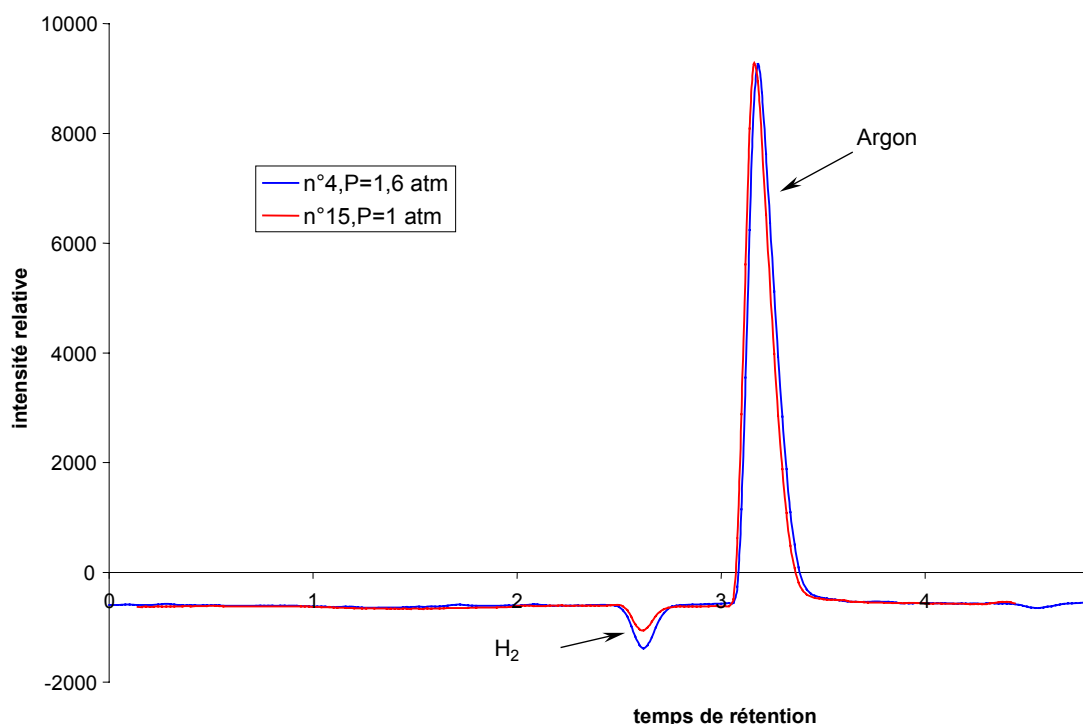


Figure 49 : Chromatogrammes obtenus par détection catharométrique. Variation du nombre de mole d'hydrogène formé en fonction de la pression de propane introduit dans la cellule

Les valeurs de  $G(H_2)$  correspondant aux conditions d'irradiation imposées et présentées dans le tableau 11 montrent que le rendement radiolytique reste à peu près constant ( $G(H_2) = 3 \pm 0,3$ ) et qu'il est indépendant de la pression imposée dans la cellule.

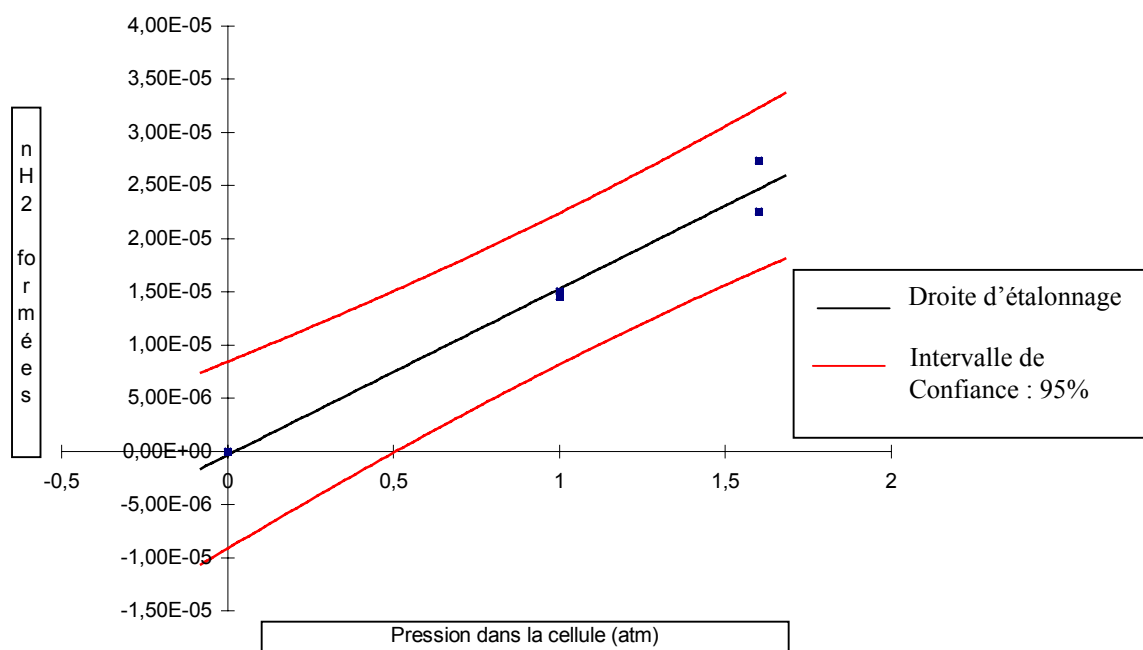


Figure 50 : tracé de la droite  $n_{H_2} \text{ total formé} = f(P)$   
(coefficient de corrélation :  $R = 0,971$  ; écart-type :  $\sigma = 1,56 \cdot 10^{-6}$ )

## 1.9- Conclusions et perspectives

Plusieurs résultats importants ont été obtenus au cours de ces expériences préliminaires. Nous confirmons que l'irradiation de molécules organiques telles que le propane, conduit à la formation d'hydrogène.

Nous montrons que :

- la quantité d'hydrogène formée est proportionnelle à la dose absorbée par le gaz irradié (ici le propane) ainsi qu'à la quantité initiale de ce gaz introduite dans la cellule pour une même dose globale,
- la quantité d'hydrogène formée est indépendante du débit de dose imposé,
- le rendement radiolytique de l'hydrogène est indépendant de la dose absorbée, du débit de dose et de la pression de gaz imposée dans la cellule,
- nos résultats sont répétables,

Nos prochaines expérimentations seront focalisées sur les irradiations en présence de  $\text{Co(OH,SH)}_x$ . Le maintien du « catalyseur » sera réalisé grâce à une feuille d'indium placée dans la cavité prévue à cet effet, feuille sur laquelle l'oxysulfure de cobalt sera écrasé. Ce dernier s'oxydant très rapidement à l'air, il sera transporté sous argon.

Nous prévoyons également d'irradier du butane, ainsi que des mélanges gazeux comme butane + propène ou bien propane + butène. Ces dernières expériences devraient mettre en évidence l'hydrogénation ou non de la double liaison de l'alcène par l'hydrogène formé au cours de l'irradiation de l'alcane, en présence et en absence de catalyseur. Ces travaux feront l'objet du stage de D.E.A. « Sciences et Stratégies Analytiques » de Sandrine Guidetti qui débutera en octobre 2003.

La caractérisation physico-chimique du catalyseur, avant et après irradiation, en collaboration avec l'Ecole des Mines de Saint-Etienne nous permettra de compléter nos informations.

A partir du 1<sup>er</sup> décembre 2003, le contrat actuel liant l'IRSN et les trois laboratoires (IRC, ENSMSE, IPNL) se terminant alors, celui-ci devrait être prolongé pour une durée de trois ans. Les résultats obtenus par l'ensemble des collaborateurs montrent l'intérêt de poursuivre les recherches.

L'objectif de la thèse, commune entre l'ENSMSE et l'IPNL, de Caroline Pichon est d'approfondir un certain nombre de points :

- déterminer l'origine du phénomène d'inhibition (démontré par l'IRC pour les irradiations  $\gamma$  et à vérifier pour les particules chargées par l'IPNL) en recherchant s'il s'agit d'une adsorption physique ou chimique de l'hydrogène sur le sulfure ou d'une réaction chimique entre l'hydrogène (moléculaire  $\text{H}_2$  ou radicalaire  $\text{H}^\bullet$ ) et le solide,
- quantifier le phénomène et étudier ses aspects cinétiques afin d'évaluer sa durée dans le temps et d'apporter des éléments sur la nature des mécanismes chimiques mis en œuvre,
- caractériser de façon détaillée le solide initial et comprendre ses transformations au contact de l'hydrogène et sous irradiation.

## **2- Effets de la radiolyse de l'eau sur la corrosion du fer. Application aux surconteneurs de déchets vitrifiés dans un stockage géologique profond.**

Cette recherche est effectuée dans le cadre de la thèse « ANDRA » de Sandrine Lapuerta, débutée en octobre 2002. Cette étude que je co-encadre avec Nathalie Moncoffre (Directeur de Recherche) est réalisée en partenariat avec un groupe de travail composé de Didier Crusset de l'ANDRA et de spécialistes des groupes « Corrosion » et « Radiolyse » du CEA: C. Bataillon, D. Féron, G. Santarini et C. Corbel.

### **2.1- Contexte – Objectifs**

Dans la perspective du stockage géologique des déchets de haute activité, un surconteneur de déchets vitrifiés en acier non allié est envisagé pour prévenir tout contact entre le verre et l'eau pendant la période d'activité thermique de ces déchets (environ un millier d'années). L'environnement extérieur de ces surconteneurs sera soumis à un débit de dose gamma qui dépendra notamment du temps d'entreposage et de l'épaisseur du surconteneur. La valeur initiale du débit de dose pourra ainsi atteindre quelques centaines de grays par heure et diminuera dans le temps du fait de la décroissance radioactive. La température moyenne estimée au sein du site de stockage au cours des premières centaines d'années est de 80 à 90°C. Les sites envisagés étant de type argileux, les eaux d'infiltration auront des pH voisins de la neutralité (pH 7-8).

L'objectif de la thèse est double:

. Étudier le rôle de l'oxygène dissous et des espèces radicalaires formées lors de la radiolyse sur la corrosion, dans un premier temps par irradiations par faisceaux de protons et éventuellement dans un second temps, par irradiations  $\gamma$ . Les irradiations par particules chargées, réalisées d'une part, sur l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'IPNL et d'autre part, sur le cyclotron du CERI (CEntre de Recherche sur les Irradiations) à Orléans permettront de conduire une étude dans une large gamme de fluences [103] alors que les irradiations  $\gamma$  ( $^{60}\text{Co}$  et  $^{137}\text{Cs}$ ) simuleront la radioactivité en site de stockage géologique. Des travaux antérieurs [104,105] ont montré que les espèces formées sont les mêmes quelle que soit la nature du rayonnement mais que les proportions varient en fonction du TEL (Transfert Linéique d'Énergie). Les espèces radicalaires et moléculaires formées dans l'eau en fonction du TEL et de la nature des rayonnements incidents ont été identifiées par spectroscopie d'absorption résolue en temps à l'échelle de la centaine de nanosecondes [104]. Les rendements radiolytiques ont été modélisés par des calculs de type Monte Carlo [105].

. Identifier les mécanismes et mesurer les vitesses de corrosion, par l'utilisation de marqueurs stables ou radioactifs.

Dans ce mémoire, je présenterai la méthodologie que nous avons choisie d'appliquer ainsi que les travaux dans lesquels je vais plus fortement m'impliquer.

### **2.2- Méthodologie**

#### **Irradiations par faisceaux de protons**

Les irradiations seront réalisées sur la voie de faisceau extrait de l'accélérateur Van de

Graaff 4 MV de l'IPNL. La voie de faisceau extrait est opérationnelle par contre, la cellule d'irradiation est en cours d'étude. Les conditions opératoires initialement prévues sont:

- . Un faisceau de protons accélérés à une énergie de 3,5 MeV traversant une fenêtre constituée du matériau à étudier (fer) et s'arrêtant dans l'eau de la cellule. L'intensité du faisceau peut varier de 1 nA à 10 nA, ce qui induit des débits de dose compris entre  $7,9.10^5$  et  $7,9.10^6$  Gy h<sup>-1</sup>.

- . Une feuille de fer pur à 99,85% d'épaisseur 15 µm. Pour se rapprocher des conditions envisagées par l'ANDRA, il serait souhaitable de compléter ces expériences par des essais avec de l'acier doux. Il se posera dans ce cas le problème de l'épaisseur de la feuille.

- . La cellule devra être la plus semblable possible que celle utilisée au CERI afin de permettre des comparaisons entre les résultats expérimentaux obtenus sur les deux sites d'irradiation. La nature de ses constituants est actuellement à l'étude. Un bullage d'argon permettra de désaérer la solution.

- . Le bain proposé est une eau permutée, tamponnée à pH 8 avec une solution de borate.

A travers une collaboration naissante et mise en place avec Catherine Corbel (CEA), une toute première expérience vient d'être réalisée avec la cellule d'irradiation montée sur le cyclotron du CERI à Orléans.

Des protons arrivant à la surface d'un échantillon de fer de 250 µm d'épaisseur avec une énergie de 8,4 MeV, le traversent et terminent leur parcours dans de l'eau ultra-pure aérée, à pH 5. La cellule de 20 cm<sup>3</sup> est en téflon et l'intensité du faisceau est de 30 nA. Le potentiel de la solution est mesuré au cours de l'irradiation permettant ainsi de mettre en évidence l'évolution de la concentration des espèces en présence. Cette première expérience est en cours de dépouillement.

Les TEL relatifs à ces deux types d'irradiation étant différents (10 keV/µm pour l'IPN et 1,5 keV/µm pour le CERI), ces expériences permettront d'étendre la gamme de débits de dose et de dépôts d'énergie ainsi qu'elles conduiront à la formation des espèces radiolytiques dans des proportions différentes.

## **Etude des modifications de la surface du fer**

### **a) Analyse par faisceaux d'ions**

La caractérisation de l'oxydation du fer sera réalisée par RBS. Nous déterminerons l'épaisseur et la stœchiométrie de la couche d'oxyde formée en fonction de la durée de l'irradiation et de la dose déposée. La résolution en profondeur de la méthode est de 15 nm. Nous pourrions également faire appel à la NBS « Nuclear Backscattering Spectroscopy » en utilisant des particules alpha de 7,5 MeV pour profiler l'oxygène [13]. La section efficace est 150 fois plus forte que la section efficace Rutherford et la résolution en profondeur est de 30 nm dans une matrice de fer. La sensibilité est de 10<sup>15</sup> atomes par cm<sup>2</sup>.

### **b) Utilisation de marqueurs de la surface du fer**

Deux types de marqueurs seront exploités:

#### **Marqueurs stables**

- . Au cours de sa thèse, Karine Poulard [106] a fait appel, avec succès, au marqueur europium pour caractériser la dissolution de la surface oxydée d'échantillons de zircone soumis à des traitements de corrosion en autoclave. Nous avons testé ce marqueur Eu en l'implantant dans des échantillons de fer pur (fluence :  $5.10^{15}$  at cm<sup>-2</sup> et énergie: 300 keV), puis en réalisant des recuits sur ces échantillons implantés. La comparaison des spectres RBS

obtenus avant et après recuits a permis de conclure à l'absence de diffusion de l'euporium dans le fer pour des températures inférieures ou égales à 600°C. Nos expériences de corrosion étant effectuées à des températures maximales de 80°C, l'euporium constitue un bon marqueur pour nos études de corrosion du fer.

D'autre part, nous pourrions également détecter Eu dans le liquide par fluorescence laser.

. Le carbone 13 est également un bon candidat au marquage car il peut-être profilé à l'aide de la réaction résonnante  $^{13}\text{C}(\text{p},\gamma)^{14}\text{N}$  [107, 108]. L'énergie de cette résonance est de 1748 keV et sa section efficace est de 340 mbarn. Sa largeur de 75 eV lui confère une résolution en profondeur de 5 nm dans le fer. La validation du marqueur  $^{13}\text{C}$  passe, là aussi, par la vérification de sa « non-diffusion » dans le fer à des températures égales à celles des sites de stockage. Ce travail sera prochainement entrepris.

### **Marqueur radioactif**

L'activation superficielle ou TLA (Thin Layer Activation) du fer 56 est une technique qui permet de suivre la corrosion en marquant une surface avec un radio-isotope. Parmi les différentes réactions envisageables [109], nous avons choisi la réaction  $^{56}\text{Fe}(\text{d},\text{n})^{57}\text{Co}$  pour plusieurs raisons. La durée de vie du cobalt 57 (271 jours) est suffisamment grande pour nous permettre de réaliser des expériences de lixiviation avec une décroissance radioactive peu importante. D'autre part, la chaleur de réaction étant positive (3,5 MeV), l'énergie de seuil est nulle. Et enfin, la section efficace est assez importante; 500 mbarn pour une énergie des deutons incidents de 7,5 MeV.

La mesure de l'activité se fera par détection du photon gamma de 122 keV dont l'intensité d'émission est de  $87,6\% \pm 0,3$ .

Les deutons produits par le 4 MV de l'IPNL ne peuvent, pour des raisons techniques, excéder une énergie de 3,5 MeV. Or, la section efficace de la réaction d'activation est inconnue pour des énergies inférieures à 5 MeV. Nous avons alors tracé la fonction d'excitation pour des énergies comprises entre 1,5 et 3,5 MeV, puis vérifié que cette technique nous permettrait de mesurer la dissolution du fer dans l'eau. La résolution est d'environ 15 nm.

### **c) Caractérisations physico-chimiques et structurales de la surface**

Des analyses de microscopies électroniques seront mises en œuvre dans le but d'observer les joints de grains (Microscopie Electronique à Balayage), d'étudier la structure cristallographique (Microscopie Electronique à Transmission) et de déterminer la composition élémentaire (Microanalyse par sonde électronique) de la surface radiolysée.

La nature et la phase des différents composés chimiques du fer formés au cours des irradiations seront révélés par Spectroscopie Mössbauer à Electrons de Conversion.

Des analyses de Spectroscopie de Photo-électrons X seront conduites afin de déceler les différents degrés d'oxydation des éléments présents en extrême surface.

### **Mise en évidence des mécanismes de corrosion**

#### **. Marquage de l'eau**

Afin de comprendre les échanges se produisant à l'interface entre le fer et l'eau, notamment les mécanismes de migration des espèces radicalaires telles que  $\text{OH}^\cdot$  et  $\text{O}^\cdot$ , des expériences de marquage de l'eau sont envisagées.

Eau marquée en  $^{18}\text{O}$

L'oxygène 18 sera profilé dans le solide par la réaction résonnante  $^{18}\text{O}(\text{p},\alpha)^{15}\text{N}$  (énergie de la résonance : 629 keV). Le coût onéreux de l'oxygène 18 impose une eau partiellement

enrichie.

#### Eau marquée au deutérium

Le deutérium peut être profilé à l'aide de la technique ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) [110] ou par Analyse par Réaction Nucléaire (NRA) [111, 112, 113], et en particulier à l'aide de la réaction  $D(^3\text{He}, \alpha)^1\text{H}$ . L'utilisation la plus courante de cette réaction est le dosage du deutérium, sur des épaisseurs de l'ordre du micron, par détection des hydrogènes. Nous avons adapté l'utilisation de cette réaction au dosage du deutérium sur les premières centaines de nanomètres de la surface. Pour ce faire, nous nous sommes placés dans une géométrie en incidence rasante et avons choisi de détecter les particules alpha (Figure 51). La résolution obtenue est de l'ordre de 3 nm. Ce travail a été effectué en juin 2003, dans le cadre du stage de Maîtrise de Chimie de Anne Martra [114]. Elle a mis au point le profilage du deutérium dans des échantillons d'aluminium et une cible étalon de silicium. La validation du deutérium comme marqueur de la surface du fer nécessite aujourd'hui de réaliser des analyses ERDA sur des échantillons de fer implantés en deutérium et ayant subits des recuits.

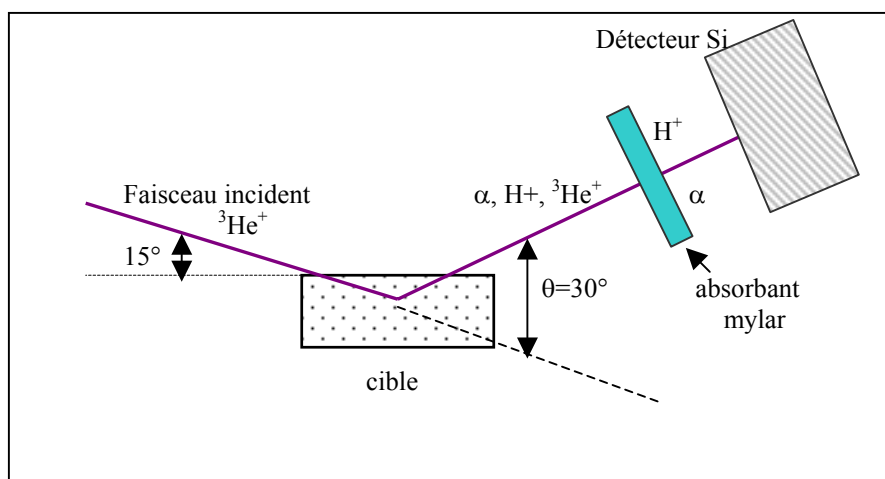


Figure 51 : représentation schématique de la géométrie de détection des particules alpha émises par la réaction  $D(^3\text{He}, \alpha)^1\text{H}$

La spécificité de ce marquage au deutérium pourrait induire des effets de masse et des échanges isotopiques qui viendraient masquer ou modifier le comportement « réel » de l'atome d'hydrogène au cours des mécanismes de migration ayant lieu à l'interface du fer et de l'eau. C'est par cet aspect plus fondamental que je compte m'impliquer fortement dans cette thématique.

### 3- Etude de la lixiviation de la zirconolite sous irradiation

En 2003, notre groupe a obtenu un soutien financier du groupement de recherche NOMADE (NOUVEAUX MATÉRIAUX pour les DÉCHETS) pour étudier les effets de la radiolyse alpha sur la lixiviation de la zirconolite, céramique envisagée comme matrice de confinement spécifique des actinides issus du retraitement des déchets nucléaires. Il s'agit d'une collaboration avec N. Toulhoat (porteur du projet, mise à disposition par le C.E.A.) et P. Lantéri (UMR Sciences Analytiques – UCBL), M. Imbert (CNRS/Service Central d'Analyse - Solaize), T. Advocat, C. Jégou et G. Leturcq (C.E.A. - Valhro DIEC). Par l'intermédiaire de ce projet, nous souhaitons participer activement à la dynamique mise en place par la création de l'Institut des Sciences Analytiques à Lyon.

#### 3.1- Thématique

La zirconolite dont la structure minérale a pour formule générique  $\text{Ca}^{2+}\text{Zr}^{4+}_x\text{Ti}^{4+}_{(3-x)}\text{O}_7$  avec  $0,8 < x < 1$ , est envisagée comme matrice de confinement spécifique des actinides issus du retraitement des déchets nucléaires.

En effet, une dizaine de pour cent massique de lanthanides et actinides tri- et tétravalents peut être incorporée dans la structure de la zirconolite par insertion dans les sites du calcium et du zirconium, en fonction de leur valence. Les compensations de charges sont assurées par substitutions de cations trivalents ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ) dans le site du  $\text{Ti}^{4+}$ .

D'autre part, on sait que des zirconolites naturelles âgées de 550 millions d'années contenant jusqu'à 20% en masse de  $\text{Th}_2\text{O}$  et dont la structure cristalline a été amorphisée par le rayonnement  $\alpha$  ont néanmoins résisté aux processus d'altération du milieu naturel.

Des travaux antérieurs axés sur la comparaison des vitesses de lixiviation entre une zirconolite vierge et une zirconolite amorphisée par irradiation aux ions lourds (Kr, Ar, Xe, Pb) ont montré un accroissement relativement modeste, (de l'ordre de 1,5 à 2), de cette vitesse pour des températures comparables [115]. Notons que l'évolution de la cinétique d'altération a été étudiée sur plusieurs mois et plusieurs années dans une gamme de températures de 50 à 200°C et à des rapports surface/volume variant de 0,1 à 287  $\text{cm}^{-1}$ . Le suivi de la lixiviation a été réalisé par dosages du calcium dans l'eau. Il a été montré que le relâchement du calcium se produit dès les premiers jours puis la vitesse d'altération diminue fortement au point de ne plus pouvoir être mesurée. Ce phénomène peut s'expliquer par la formation d'une pellicule protectrice d'hydroxydes à la surface de l'échantillon.

En revanche, des expériences effectuées sur une zirconolite dopée à 3% en  $^{244}\text{Cm}$  montrent une augmentation d'un facteur 10 de cette vitesse [116, 117]. Ce résultat pourrait s'expliquer par un effet de la radiolyse de la solution aqueuse à l'interface solide/solution induite par émission  $\alpha$ .

Afin de valider le choix de la zirconolite synthétique comme matrice de confinement des actinides, il est nécessaire de vérifier et de contrôler les processus pouvant conduire à son altération aqueuse ou sa dégradation par rayonnement  $\alpha$  au cours du temps, en condition de stockage géologique. Nous proposons de simuler ces effets de radiolyse à l'interface solide/solution à l'aide d'irradiations  $\alpha$  produites par des accélérateurs de particules.

Suite à plusieurs réunions de travail, ce projet de collaboration est en train de prendre forme. Dans ce mémoire, j'exposerai la démarche expérimentale que nous comptons suivre.

Dans un futur proche, mon implication personnelle à cette thématique sera étendue.

### 3.2- Démarche expérimentale

#### Synthèse des céramiques

Des échantillons de céramique zirconolite non radioactive et dopés au néodyme (Nd simulant la présence des actinides mineurs) de formule  $\text{Ca}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{ZrTi}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_7$  seront synthétisés par les équipes du C.E.A. Valrho. La surface exposée au faisceau d'ions sera polie, qualité miroir. Un enrobage en résine des faces non exposées au faisceau sera développé.

#### Irradiations

Les expériences d'irradiation seront réalisées sur deux types d'installations : l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'IPNL et le cyclotron du CERI à Orléans. Dans les deux cas, les irradiations seront effectuées à l'aide d'un faisceau extrait.

Trois géométries d'irradiation permettront d'étudier d'une part, l'effet du volume de solution radiolysé à l'interface solide/solution et, d'autre part, de mesurer l'impact de la distance par rapport à la surface de l'échantillon à laquelle le maximum d'espèces radiolytiques est produit.

- Les particules  $\alpha$  issues du VDG de l'IPNL ayant une énergie d'environ 5,5 MeV (comparable à celle des  $\alpha$  provenant de la désintégration des actinides), induiront la radiolyse d'une fine pellicule de solution aqueuse, le maximum d'espèces radiolytiques étant formé en fin de parcours des particules (pic de Bragg), proche de la surface de l'échantillon placé à une distance d'environ 40  $\mu\text{m}$  de la fenêtre d'entrée des particules dans la cellule. Les espèces oxydantes telles que, par exemple,  $\text{H}_2\text{O}_2$  sont susceptibles d'accroître la vitesse de dissolution à la surface de l'échantillon de zirconolite. Des expériences similaires réalisées avec des protons incidents permettront d'étudier ces effets dans une pellicule d'eau plus épaisse (environ 170  $\mu\text{m}$ ) dans laquelle les espèces oxydantes seront a priori plus diluées pour des flux de particules comparables (de l'ordre de  $10^{10}$  particules  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) et des doses intégrées comparables (de l'ordre de  $10^7$  à  $10^8$  grays pour une durée d'irradiation de 8 heures).

- Les expériences réalisées au cyclotron du CERI d'Orléans dans une géométrie comparable avec des particules  $\alpha$  incidentes de 45 MeV permettront d'augmenter notablement l'épaisseur de solution aqueuse radiolysée à la surface de l'échantillon qui sera de l'ordre de 1,5 mm, correspondant au parcours des  $\alpha$  incidents dans l'eau. Du fait de la dispersion en énergie des particules incidentes dans l'épaisseur d'eau traversée, le maximum d'espèces radiolytiques, produit en fin de parcours des particules, sera localisé dans une épaisseur de solution d'environ 10  $\mu\text{m}$  à l'interface solide/solution.

- Sur le cyclotron du CERI, nous modifierons la géométrie d'irradiation et utiliserons des alphas de haute énergie afin que ceux-ci traversent d'abord l'échantillon pour ressortir ensuite dans la solution avec une énergie proche de 5 MeV. Les effets de radiolyse se produiront à l'interface solide/solution sur quelques dizaines de micromètres, le maximum des effets radiolytiques se produisant en fin de parcours des particules, cette fois loin de la surface de l'échantillon.



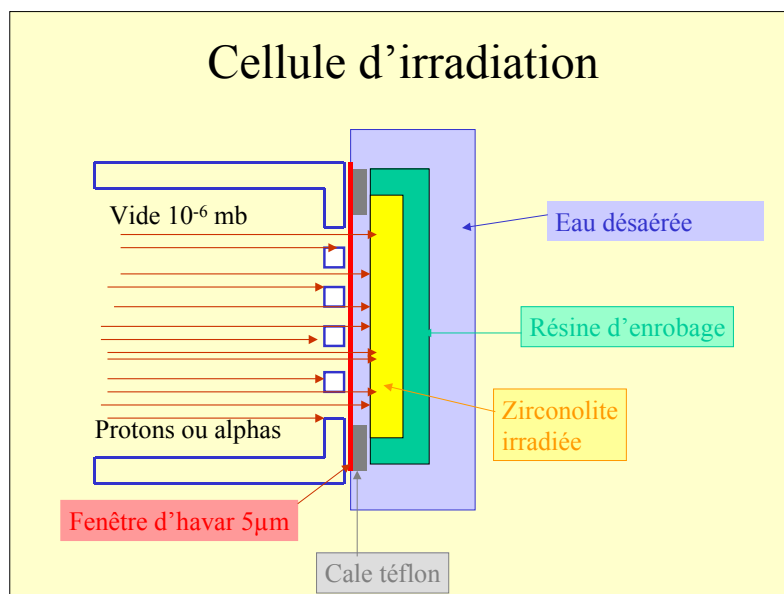


Figure 52 : Représentation schématique de la cellule de lixiviation (environ 10 ml de contenance) couplée à l'irradiateur

### **Analyses physico-chimiques du solide et de la solution**

L'éventuel impact des processus de radiolyse sur la durabilité chimique de la zirconolite sera évalué par l'analyse du solide et de la solution.

Les espèces radiolytiques produites par l'irradiation et les espèces relâchées en solution lors de l'altération de la surface seront analysées par des méthodes de spectrométries d'absorption et ICP-MS principalement.

L'altération du solide sera étudiée par la caractérisation pré et post irradiation de sa surface effectuée à l'aide de techniques complémentaires telles que la microscopie et la microsonde électroniques ou la diffraction de rayons X.

De plus, l'implantation, avant lixiviation, d'un marqueur compatible avec la structure de la zirconolite en surface du solide, le magnésium, permettra de suivre le processus d'altération:

- . par l'analyse du relâchement du marqueur en solution à l'aide de la technique ICP/MS. Le Laboratoire Central d'Analyse du CNRS sera en charge de ces analyses chimiques des éléments à l'état de traces et ultra - traces provenant de la dissolution de la céramique.

- . par profilométrie du marqueur dans le solide. Les méthodes nucléaires d'analyse (RBS, NRA) n'ayant pas donné de résultats encourageants pour la profilométrie du magnésium, nous envisageons de faire appel à la technique SIMS (Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires, D. Léonard - UCBL) afin de quantifier l'altération.

Notre étude sera complémentaire des études de lixiviation de zirconolite dopée en  $^{239}\text{Pu}$  et  $^{238}\text{Pu}$  qui ont été initiées à Marcoule. Il s'agit, en effet, de céramique zirconolite élaborée en 2002 au CEA, et dopée au  $^{239}\text{PuO}_2$  d'une part, et  $^{238}\text{PuO}_2$  d'autre part, l'activité surfacique étant respectivement égale à  $2 \cdot 10^6$  alpha/cm<sup>2</sup>/s et  $3,5 \cdot 10^8$  alpha/cm<sup>2</sup>/s. La simulation sur le dispositif expérimental de l'INPL correspond ainsi à un débit de dose d'environ 100 fois supérieur au cas réel. Les résultats obtenus au cours de nos expériences seront confrontés à ceux résultant des céramiques dopées.

## Conclusion

Mes travaux de recherche jusqu'alors axés sur **l'évolution des surfaces de matériaux soumis à différents traitements** ont pris une nouvelle orientation thématique par **l'étude des effets de la radiolyse sur le comportement des matériaux**.

La poursuite de ces recherches a nécessité le couplage des méthodes d'analyse par faisceaux d'ions et des techniques de caractérisation physico-chimique. Suite à l'évolution de mes travaux, le rôle des faisceaux d'ions s'est diversifié par leur utilisation comme moyen d'irradiation.

Lors de mon travail de thèse à l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon et pendant les recherches post-doctorales que j'ai effectuées à l'Ecole Centrale de Lyon, le domaine d'application visé était **la tribologie**. Une des thématiques, à caractère plutôt fondamental, de mes recherches doctorales qui ont été soutenues et financées par la région Rhône-Alpes portait sur l'implantation d'azote dans le fer. Une telle implantation s'accompagne d'une incorporation de carbone dans la couche implantée ; celui-ci provenant en partie du vide résiduel de la chambre d'implantation. La complémentarité, en particulier, de la spectroscopie Mössbauer (CEMS) et de la profilométrie élémentaire obtenue par spectroscopie de rétrodiffusion élastique (RBS) a permis de conforter l'hypothèse selon laquelle le carbone agirait comme un piège à azote par la formation de carbonitrides lesquels durciraient la couche implantée et conduiraient ainsi à l'amélioration de la résistance à l'usure.

Quant à mes travaux de recherche post-doctoraux, ils consistaient en **l'étude des modifications physico-chimiques de dépôts en couches minces soumis à une sollicitation en frottement**. Un des thèmes scientifiques dans lequel je me suis fortement impliquée repose sur l'interprétation du mécanisme de frottement ultra-faible des films de bisulfure de molybdène. Après avoir synthétisé les couches minces dans la chambre de préparation du tribomètre analytique sous ultra-vide, les dépôts étaient transférés, sans casser le vide, sur la machine de frottement de type pion/plan. Les analyses par faisceaux d'ions complétées par d'autres techniques de caractérisation physico-chimiques et structurales ont permis de tirer les conclusions suivantes : les couches synthétisées étaient constituées de nanocristaux de MoS<sub>2</sub>, quasi-stœchiométrique et de haute pureté dont les plans de base étaient préférentiellement orientés perpendiculairement à la surface, avec une distribution d'orientation autour de l'axe c. L'originalité de mes travaux post-doctoraux repose sur la mise au point de la technique de tribométrie Raman par le couplage d'un tribomètre et d'une microsonde Raman. La performance du détecteur du spectromètre alors utilisé et la nature du dépôt étudié n'ont pas permis l'analyse *in-vivo* en temps réel de l'interface au cours du frottement.

Lors de mon intégration au groupe « Aval du Cycle Electronucléaire » de l'IPNL, j'ai centré mon activité de recherche principale sur **l'étude de la migration des produits de fission molybdène et technétium dans les apatites**, matériaux barrières envisagés pour assurer la pérennité des sites de stockage géologiques. Ce travail a fait l'objet de la thèse de C. Gaillard (soutenue en novembre 2000) que j'ai co-dirigée avec N. Chevarier. Par l'étude des réactions aux interfaces solide/air, nous avons montré que le comportement thermique du molybdène est tributaire de l'évolution chimique de cet élément dans l'hydroxyapatite polycristalline. Lors de recuits sous atmosphère raréfiée en oxygène, aucun relâchement n'a

été observé, alors que les analyses couplées des spectroscopies de photoélectrons de rayons X (XPS) et d'absorption X (SAX) nous ont permis de mettre en évidence une oxydation du molybdène lors des recuits sous air. Les oxydes formés, dont les formes hydratées sont très volatiles, sont responsables du relâchement observé. Afin d'évaluer l'importance des joints de grains dans la volatilisation du molybdène, nous avons effectué une étude comparative du comportement de ce dernier dans des échantillons d'apatite de porosité différente. Nous avons confirmé que dans le monocristal, seul le phénomène de diffusion apparaît, alors que dans les échantillons pastillés de porosité élevée, seule la perte est prédominante. Par contre, pour les échantillons frittés de surface spécifique intermédiaire, les deux phénomènes interviennent. Nous avons également démontré que le mécanisme de diffusion du molybdène dans un monocristal de fluoroapatite est indépendant de la teneur à laquelle il est introduit.

Ma nouvelle orientation thématique repose sur trois piliers majeurs.

**L'étude du phénomène d'inhibition par le sulfure de cobalt de la production de gaz de radiolyse lors de l'irradiation de molécules organiques modèles.** Il s'agit d'une collaboration entre l'Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire, l'Institut de Recherche sur la Catalyse, l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne et l'IPNL. Je suis la responsable de ce contrat pour notre institut, contrat qui a débuté en juin 2002 et qui devrait se prolonger par une thèse co-dirigée par M. Pijolat de l'ENSMSE et moi-même. Plusieurs résultats importants ont été obtenus au cours d'expériences préliminaires. Nous avons confirmé la formation d'hydrogène lors de l'irradiation de molécules organiques telles que le propane. Nous avons montré que la quantité d'hydrogène formée est proportionnelle à la dose absorbée par le gaz irradié ainsi qu'à la quantité initiale de ce gaz introduite dans la cellule pour une même dose globale. Cette quantité d'hydrogène formée est également indépendante du débit de dose imposé. Le rendement radiolytique de l'hydrogène est quant à lui indépendant de la dose absorbée, du débit de dose et de la pression de gaz imposée dans la cellule. Nos prochaines expérimentations seront focalisées sur les irradiations en présence du catalyseur  $\text{Co}(\text{OH}, \text{SH})_x$ . Les principaux objectifs de la thèse qui débutera le 1<sup>er</sup> octobre 2003 sont de déterminer l'origine du phénomène d'inhibition, de quantifier ce phénomène et d'étudier ses aspects cinétiques, et également de caractériser de façon détaillée le solide initial.

**Les effets de la radiolyse de l'eau sur la corrosion du fer. Application aux surconteneurs de déchets vitrifiés dans un stockage géologique profond.** Cette recherche est effectuée dans le cadre d'une thèse financée par l'ANDRA, débutée en octobre 2002 et que je co-encadre avec Nathalie Moncoffre. L'objectif de la thèse est double: étudier le rôle de l'oxygène dissous et des espèces radicalaires formées lors de la radiolyse sur la corrosion; identifier les mécanismes et mesurer les vitesses de corrosion. Des expériences préliminaires nous ont permis de définir la méthodologie que nous allons suivre. Les échantillons seront irradiés par des faisceaux de protons. Les modifications de la surface du fer seront mises en évidence à l'aide de l'analyse par faisceaux d'ions, également par l'utilisation de marqueurs stables et radioactifs, ainsi que par la caractérisation physico-chimique et structurale de la surface. Les mécanismes de corrosion seront révélés par le marquage de l'eau. Mon implication personnelle consistera en l'étude des effets de masse et des échanges isotopiques qui pourraient intervenir lors du marquage de l'eau par le deutérium.

**L'étude de la lixiviation de la zirconolite sous irradiation.** Soutenue financièrement par le groupement de recherche NOMADE, elle a pour but de mettre en évidence et d'interpréter les effets de la radiolyse alpha sur la lixiviation de la zirconolite, céramique envisagée comme matrice de confinement spécifique des actinides issus du retraitement des déchets nucléaires. Il s'agit d'une collaboration avec l'UMR Sciences Analytiques (UCBL), le Service Central d'Analyse du CNRS (Solaize) et le C.E.A. (Valhro). Par l'intermédiaire de ce

projet qui est actuellement en train de prendre forme, nous souhaitons participer activement à la dynamique mise en place par la création de l’Institut des Sciences Analytiques à Lyon.

## Références bibliographiques

- [1] J. Lindhard, N. Scharff, H. E. Schiott, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.* 14 (1963) 33.
- [2] M. Hautala, I. Koponen, *Defect & Diffusion Forum*, 57/58 (1988) 61.
- [3] J.P. Biersack, J.F. Ziegler, U. Littmark, Stopping Powers & Range of Ions in Matter, Vol. 1 Pergamon Press, New-York (1985).
- [4] G. Dearnaley, *Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Res.* B24/25 (1987) 506.
- [5] F.M. Kustas, M.S. Misra, P. Sioshansi, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 27 (1984) 685.
- [6] P. Sioshansi, Materials Engineering-February 1987, Ion Implantation. A Penton Publication.
- [7] Technology-Forecast'86. Surface Treating and Coating, January 1986 – Metal Progress p. 45.
- [8] J.K. Hirvonen, The Industrial Applications of Ion Beam Processes. Spire Corporation Bedford, Massachusetts 01730
- [9] G. Dearnaley, *Thin Solid Films* 107 (1983) 315.
- [10] G. Dearnaley, *Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Res.* B50 (1990) 358.
- [11] G. Marest, *Defect & Diffusion Forum*, 57/58 (1988) 273.
- [12] P. Deydier, Thèse de Doctorat I.P.N. Lyon-I (1988).
- [13] N. Millard, Thèse de Doctorat I.P.N. Lyon-I (1992)
- [14] P. Sioshansi, *Mat. Sci. Eng.* 69 (1985) 161
- [15] P.B. Madakson, G. Dearnaley, *Mat. Sci. Eng.* 69 (1985) 155.
- [16] I.L. Singer, C.A. Carossela, J.R. Reed, *Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Res.* 182/183 (1981) 923.
- [17] G.K. Hubler, *Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Res.* 191 (1981) 101.
- [18] D.M. Follstaedt, *Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Res.* 10/11 (1985) 549.
- [19] I.L. Singer, R.N. Bolster, C.A. Carossela, *Thin Solid Films* 73 (1980) 283.
- [20] F.M. Kustas, M.S. Misra, W.T. Tack, *J. Vac. Sci. Technol.* A4 (1986) 2885.
- [21] S. Thomas Picraux, Physics Today-November 1984-American Institute of Physics, Ion Implantation Metallurgy.
- [22] P. Sioshansi, *Mat. Sci. Eng.* 90 (1987) 373.

- [23] L. Ng, Y. Naerheim, Wear Resistant Materials & Coatings for Cryogenic Bearings, Bearing Conf. Proc. (1987) Orlando, Florida, Sponsored by DOD, Instrument Bearing Workshop Group.
- [24] A. Elkhakani, Thèse de Doctorat I.P.N. Lyon-I (1990).
- [25] D. Ingram, A.Mc Cornick, P.P. Pronko, J.A. Woollam, P.G. Synder, D.B. Poker, *Mat. Sci.* 90 (1987) 417.
- [26] C. Donnet, Thèse de Doctorat I.P.N. Lyon-I (1990).
- [27] H.J. Kim, W.B. Carter, R.F. Hochman, *Mat. Sci. Eng.* 69 (1985) 297.
- [28] Proceeding de la 5<sup>ème</sup> Conférence Internationale, « Radiation Effects in Insulators-5 », Hamilton (Canada) juin 1989, *Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Res.* B46 (1990).
- [29] Proceeding de la 6<sup>ème</sup> Conférence Internationale, « Ion Beam Modification of Materials », Tokyo (Japon) juin 1988, *Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Res.* B39 (1989).
- [30] P. Sioshansi, *Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Res.* B19/20 (1987) 204.
- [31] P. Sioshansi, *Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Res.* B24/25 (1987) 767.
- [32] P. Sioshansi, *Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Res.* B37/38 (1989) 667.
- [33] A. Chevarier, N. Chevarier, P. Deydier, H. Jaffrezic, N. Moncoffre, M. Stern, J. Tousset, *J. Trace and Microprobe Techniques*, 6 (1988) 1
- [35] N. Moncoffre, Thèse de Doctorat I.P.N. Lyon-I (1986)
- [36] B. Rauschenbach, *Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Res.* B15 (1986) 756.
- [37] G. Terwagne, M. Piette, F. Bodart, *Mat. Sci. & Eng.* A115 (1989) 25.
- [38] M. Piette, G. Terwagne, *Mat. Sci. & Eng.* B2 (1989) 189.
- [39] F. Bodart, G. Terwagne, M. Piette, *Mat. Sci. & Eng.* 90 (1987) 111.
- [40] I. Singer, *Vaccum*, 34 (1984) 853.
- [41] P.D. Goode, I.J.R. Baumvol, *Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Res.* 189 (1981) 161.
- [42] N. Millard-Pinard, H. Jaffrezic, G. Marest, N. Moncoffre, J. Tousset, B. Rauschenbach, *Radiation Effects and Defects in Solids*, 128 (1994) 295.
- [43] R. Frattini, G. Principi, S. Lo. Russo, B. Tivernon, C. Tosello, *J. Mat. Sci.* 17 (1982) 1683.
- [44] S.M.M. Ramos, L. Amaral, M. Behar, G. Marest, A. Vasquez, F.C. Zawislak, *Surface & Coating Technology*, 45 (1991) 255.
- [45] S.M.M. Ramos, L. Amaral, M. Behar, G. Marest, A. Vasquez, F.C. Zawislak, *Mat. Sci. & Eng.* A115 (1989) 31.

- [46] S.M.M. Ramos, L. Amaral, M. Behar, G. Marest, A. Vasquez, F.C. Zawislak, , J. Phys. :Condens. Matter 1 (1989) 8799.
- [47] S.M.M. Ramos, L. Amaral, M. Behar, M. Brunel, G. Marest, M. A. Elkhakani, N. Moncoffre, J. Tousset, A. Vasquez, F.C. Zawislak, Appl. Phys. A51 (1990) 476.
- [48] C.A. Dos Santos, M. Behar, I.J.R. Baumvol, *J. Phys. D17* (1984) 551.
- [49] G.M. Chen, N.K. Jaggi, J.B. Butt, E.B. Yeh, L.H. Schwartz, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 5326.
- [50] D. Firrao, G. Principi, M. Rosso, R. Frattini, Proc. Int. Conf. on the Appl. of the Mössbauer Effect, Jaipur (1982) 218.
- [51] T. Le Mogne, C. Donnet, J.M. Martin, A. Tonck, N. Millard-Pinard, S. Fayeulle, N. Moncoffre, *J. Vac. Sci. Technol. A12* (1994) 1998.
- [52] T. Spalvins, *J. Vac. Sci. Technol. A5* (1987) 212.
- [53] E. W. Roberts, *Tribology Int*, 23 (1990) 95.
- [54] P. D. Fleischauer, R. Bauer, *Tribology Trans.* 31 (1988) 239.
- [55] M. Mrozek, *Metalwork Interface*, 4 (1979) 10.
- [56] V. Buck, *Vacuum*, 36 (1986) 157.
- [57] T.B. Stewart, P.D. Fleischauer, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 2426.
- [58] M. Ürgen, U. Stolz, R. Kirchheim, *Corr. Sci.*, 30 (1990) 377.
- [59] Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, edited by C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Muilenberg (Perkin-Elmer, Physical Electronics Division, Eden Prairie, MN, 1979).
- [60] D. Briggs, M. P. Seah, Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Electron Spectroscopies (Wiley Science, New York, 1985).
- [61] J.M. Martin, H. Pascal, C. Donnet, Th. Le Mogne, J. L. Loubet, Th. Epicier, *Surf. Coat. Technol.* 68/69 (1994) 427.
- [62] J.R. Lince, M. R. Hilton, A.S. Bommannavar, *Surf. Coat. Technol.* 43/44, 640 (1990).
- [63] T. J. Wieting, J. L. Verble, *Phys. Rev. B3* (1971) 4286.
- [64] J. M. Chen, C. S. Wang, *Solid State Communications*, 14 (1974) 857.
- [65] I. E. Pope, T. R. Jervis, M. Nastasi, *Surface & Coatings Technology*, 42 (1990) 217.
- [66] M. S. Donley, N. T. McDevitt, T. W. Haas, P. T. Murray, J. T. Grant, *Thin Solid Films*, 168 (1989) 335.
- [67] C. H. Chang, S. S. Chan, *Journal of Catalysis* 72 (1981) 139.
- [68] J.M. Martin, C. Donnet, Th. Le Mogne, *Phys. Rev. B48* (1993) 10583.
- [69] B. Chase, N. Herron, E. Holler, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 4262.



- [70] « *Les déchets nucléaires, un dossier* », Editeur R. Turley, Les Editions de Physique, 1997.
- [71] « *Les recherches pour la gestion des déchets nucléaires* », les Clefs du CEA n° 46 printemps 2002
- [72] R. Hagemann, « *Les réacteurs nucléaires d'Oklo – Réaction nucléaire spontanée et enfouissement naturel* », RGN, 1993, n°2, p.122
- [73] J. Carpena, J-L. Lacout, « *Des apatites naturelles aux apatites synthétiques* », L'actualité chimique, 1997, vol.2, p. 3
- [74] P. Martin, « *Etude des mécanismes de diffusion thermique et de diffusion sous irradiation alpha des terres rares dans les apatites* », thèse de l'Université Lyon 1, 1999.
- [75] « *Les déchets nucléaires* », collection CEA, 1986.
- [76] J. Jeanjean, U. Vincent, M. Fedoroff, *J. of Solid State Chemistry*, 108 (1994) 68.
- [77] F. Villa, « *Etude de l'évolution structurale des traces latentes de fission dans l'apatite au cours d'un recuit thermique. Mise en œuvre d'une simulation de la révélation chimique* », thèse de l'Université de Franche-Comté, 1997.
- [78] J. Philibert, « *Diffusion et transport de matière dans les solides* », Les Editions de Physique, 1985.
- [79] C. Gaillard, N. Chevarier, N. Millard-Pinard, P. Delichère, Ph. Sainsot, *Nucl. Instr. & Meth. In Phys. Res. B161-163 (2000)*, 646.
- [80] C. Gaillard, N. Chevarier, N. Millard-Pinard, *Radiochim. Acta* 90 (2002), 511.
- [81] N. Millard-Pinard, F. Brossard, N. Chevarier, A. Chevarier, D. Crusset, C. Gaillard, N. Moncoffre, K. Poulard, « Retention capacities of zirconia and apatites towards iodine and technetium fission products », International Conference on: "Back-end of the fuel cycle: from research to solutions", Global 2001, Paris, France, 9-13 septembre 2001.
- [82] S. Lapuerta, « *Etude de la migration thermique du technétium dans les apatites* ». DEA de l'Université Lyon 1, 2002.
- [83] C. Gaillard, N. Chevarier, C. Den Auwer, N. Millard-Pinard, P. Delichère, Ph. Sainsot, *J. Nucl. Mat.* 299 (2001) 43.
- [84] I. Peeters, A.W. Denier van der Gon, M.A. Reijme, P.J.Kooyman, A.M. de Jong, J. van Grondelle, H.H. Brongersma, R.A. van Santen, *J. of Catalysis*, 173 (1998) 28
- [85] E. De Vito, « *Etude par spectroscopie XPS et électrochimie de la passivation et de la corrosion localisée d'aciers inoxydables austénitiques par implantation ionique de molybdène* », thèse de l'université Paris 6, 1992.

- [86] T. Ressler, O. Timpe, T. Neisius, J. Find, G. Mestl, M. Dieterle, R. Schlögl, *J. of Catalysis*, 191 (2000) 75
- [87] B. Resiak, « *Interaction de l'oxygène avec des surfaces de molybdène polycristallin et monocristallin : de la chimisorption de l'oxygène sur la surface métallique à la croissance de la couche d'oxyde MoO<sub>3</sub>* », Thèse de l'université de Bourgogne, 1990.
- [88] L.M Von Hippel, F. Hilbrig, H. Schmelz, B. Lengeler, H. Knözinger, *Collec. Czech. Chem. Commun.*, 57 (1992) 2465
- [89] P.A. Spevack, N.S. Mc Intyre, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 11020.
- [90] S.R. Bare, *Langmuir*, 14 (1998) 1500
- [91] G. Mestl, T.K. Srinivasan, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 40 (1998) 451.
- [92] B.S.H. Royce, *J. De Physique, colloque, vol.C9, n° 11-12, tome 34*, 327
- [93] Document de travail C.E.A., « Caractéristiques des enrobés bitumés », 121 pages.
- [94] P. Bernat, « Etude du comportement des enrobés bitumeux sous irradiation gamma », thèse de l'Université Paris V, 1994.
- [95] I. Walczak, « Détermination des produits organiques d'altérations chimiques et radiochimiques du bitume. Applications aux enrobés bitumés. » thèse de l'INSA de Lyon, 2000.
- [96] P. J. Champagne, E. Manolakis, M. Ternan, *Fuel*, 64 (1985) 423.
- [97] J.W.T. Spinks, R.J. Woods « An introduction to radiation chemistry » 1<sup>ère</sup> édition, J. Wiley & sons, New York, 1964.
- [98] H.C. Christensen, G. Nilsson, K.-Å. Thuomas, *Chem. Phys. Lett.*, 22 (1973) 533.
- [99] I. Ben-Itzhak, K.D. Carnes, S.G. Ginther, D.T. Johnson, P.J. Norris, O.L. Weaver, *Phys. Rev. A* 47 (1993) 3748.
- [100] Pengqian Wang, C.R. Vidal, *Chem. Phys.*, 280 (2002) 309.
- [101] Cechan Tian, C.R. Vidal, *Chem. Phys.*, 222 (1997) 105.
- [102] Cechan Tian, C.R. Vidal, *J. of Phys. B* 31 (1998) 895.
- [103] G. Sattonnay, C. Ardois, C. Corbel, J.F. Lucchini, M-F. Barthe, F. Garrido, D. Gosset, « Alpha-radiolysis effects on UO<sub>2</sub> alteration in water », *J. of Nucl. Mat.*, 288, (2001) 11.
- [104] G. Baldacchino, S. Bouffard, E. Balanzat, M. Gardès-Albert, Z. Abedinzadeh, D. Jore, S. Deycard, B. Hickel, « Direct time-resolved measurement of radical species formed in water by heavy ions irradiation », *Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Res. B* 146 (1998) 528.
- [105] M.A. Hervé du Penhouat, J. Meesungnoen, T. Goulet, A. Filali-Mouhim, S. Mankhetkorn, J.P. Jay-Gerin, *Chem. Phys. Lett.*, 341 (2001) 135.

- [106] K. Poulard, «Etude de l'influence de la corrosion en milieu basique sur le relâchement d'activité par la zircone: application au stockage des coques », Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, 2001.
- [107] F. Link, H. Baumann, K. Bethge, H. Klewe-Nebenius, M. Bruns,  
*Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Res. B139 (2000) 268*
- [108] F. Link, H. Baumann, K. Bethge, *Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Res., B161/163 (2000) 1095.*
- [109] L. Popa-Simil, V. Clapon, P. M. Racolta, B. Alexandreanu and I. Rosu,  
*Appl. Radiat. Isot., 48 (1997) 1515.*
- [110] F. Schiettekatte, A. Chevarier, N. Chevarier, A. Plantier and G.G. Ross,  
*Nucl. Instr. & Meth. B118 (1996) 307.*
- [111] Hiroshi Kudo, Yasuo Kosaku, Yuji Ando, Masayuki Hiraga, Tsutomu Sekine,  
*J. of Nucl. Mat., 258-263 (1998) 622.*
- [112] W. Möller and F. Besenbacher, *Nucl. Instr. & Meth., 168 (1980) 111.*
- [113] M. Wielunski and W. Möller, *Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Res., B50 (1990) 23.*
- [114] Anne Martra, « Mise au point de marqueurs stables utilisés dans les études d'altération de matériaux sous radiolyse », Rapport de stage de Maîtrise, Université Claude Bernard Lyon 1, 2003.
- [115] Rapport Technique CEA/DEN/DDIN/DPRGD/2001/3, p 43-56
- [116] J.W.Wald, W.Weber Advances in ceramics, *Nucl. Waste Manag., 8 (1984) 71 and Mat. Res. Symp. Proc., 11 (1982) 369.*
- [117] W.J. Weber, R.C. Ewing, C.R.A. Catlow, T. Diaz de la Rubia, L.W. Hobbs, C. Kinoshita, H.J. Matzke, A.T. Motta, M. Nastasi, E.H.K. Salje, E.R. Vance and S.J. Zinkle, *J. of Mat. Res. 13 (1998) 1434.*

**Mes publications parues  
dans des revues internationales  
avec comité de lecture**